

SÉRIE A, N° 1793

N° D'ORDRE : 2659

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Panos E. GRAMMATICAKIS

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE SPECTRALE ET CHIMIQUE DES
DÉRIVÉS AZOTÉS DE QUELQUES ALDÉHYDES ET CÉTONES
AROMATIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

devant la Commission d'examen.

14 JUIN 1938

M^{me} RAMART-LUCAS, *Président.*

MM. DUPONT

GABANNES

} *Examineurs.*

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1938

SÉRIE A, N° 1793

N° D'ORDRE : 2659

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Panos E. GRAMMATICAKIS

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE SPECTRALE ET CHIMIQUE DES
DÉRIVÉS AZOTÉS DE QUELQUES ALDÉHYDES ET CÉTONES
AROMATIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

devant la Commission d'examen.

M^{me} RAMART-LUCAS, *Président.*

MM. DUPONT
CABANNES } *Examineurs.*

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1938

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe

<i>Professeurs honoraires</i>	H. LEBESGUE.	BLAISE.	G. BERTRAND.
	A. FERNBACH.	DANGEARD.	ABRAHAM.
	Emile PICARD.	LESPIEAU.	Ch. FABRY.
	Léon BRILLOUIN.	MARCHIS.	Léon BERTRAND.
	GUILLET.	VESSIOT.	WINTREBERT.
	PÉCHARD.	PORTIER.	DUBOSCQ.
	FREUNDLER.	MOLLIARD	BOHN.
	AUGER.	LAPICQUE.	

PROFESSEURS

M. CAULLERY . . . T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	H. BÉGHIN . . . T	Mécanique physique et expérimentale.
G. URBAIN . . . T	Chimie générale.	FOCH	Mécanique expérimentale des fluides.
Emile BOREL . . . T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PAUTHENIER . . .	Physique (P. C. B.).
Jean PERRIN . . . T	Chimie physique.	De BROGLIE . . . T	Théories physiques.
E. CARTAN . . . T	Géométrie supérieure.	CHRÉTIEN	Optique appliquée.
A. COTTON . . . T	Recherches Physiques.	P. JOB	Chimie générale.
J. DRACH T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LABROUSTE	Physique du Globe
Charles PÉREZ . . T	Zoologie.	PRENANT T	Anatomie et histologie comparées.
E. RABAUD . . . T	Biologie expérimentale.	VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.
M. GUICHARD . . .	Chimie minérale.	COMBES T	Physiologie végétale.
Paul MONTEL . . . T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	GARNIER T	Mathématiques générales.
L. BLARINGHEM . T	Botanique.	PÈRES	Mécanique théorique des fluides.
G. JULIA T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	HACKSPILL	Chimie (P. C. B.).
C. MAUGUIN . . . T	Minéralogie.	LAUGIER T	Physiologie générale.
A. MICHEL-LÉVY . T	Pétrographie.	TOUSSAINT	Technique Aéronautique.
H. BÉNARD T	Mécanique expérimentale des fluides.	M. CURIE	Physique (P. C. B.).
A. DENJOY T	Application de l'Analyse à la Géométrie.	G. RIBAUD T	Hautes températures.
L. LUTAUD T	Géographie physique et géologie dynamique.	CHAZY T	Mécanique rationnelle.
Eugène BLOCH . . T	Physique.	GAULT	Chimie (P. C. B.).
G. BRUEAT T	Physique.	CRÖZE	Recherches Physiques.
E. DARMOIS . . . T	Enseignement de Physique.	DUPONT T	Théories chimiques.
A. DEBIERNE . . . T	Physique Générale et Radioactivité.	LANQUINE T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
A. DUFOUR T	Physique (P. C. B.).	VALIRON	Mathématiques générales.
L. DUNOYER	Optique appliquée.	BARRABÉ	Géologie structurale et géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND T	Botanique.	MILLOT	Biologie animale (P. C. B.).
M. JAVILLIER . . . T	Chimie biologique.	F. PERRIN	Théories physiques.
L. JOLLAUD	Paléontologie.	VAVON	Chimie organique.
ROBERT-LÉVY . . . T	Physiologie comparée.	G. DARMOIS	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
F. PICARD	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	CHATTON T	Biologie maritime.
Henri VILLAT . . . T	Mécanique des fluides et applications.	AUBEL	Chimie biologique.
Ch. JACOB T	Géologie.	J. BOURCART	Géographie physique et Géologie dynamique.
P. PASCAL T	Chimie minérale.	M ^{me} JOLIOT-CURIE .	Physique générale et Radioactivité.
M. FRÉCHET T	Calcul différentiel et calcul intégral.	PLANTEFOL	Biologie végétale (P. C. B.).
E. ESCLANGON . . . T	Astronomie.	CABANNES	Enseignement de l'Physique.
M ^{me} RAMART-LUCAS. T	Chimie organique.	GRASSÉ	Biologie animale (P. C. B.).
		PRÉVOST	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire . . . D. TOMBECK.



A MADAME RAMART-LUCAS

Professeur à la Sorbonne

*Hommage de ma respectueuse et très
profonde gratitude.*

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A LA MÉMOIRE DE MON COUSIN C. N. CONSTAS

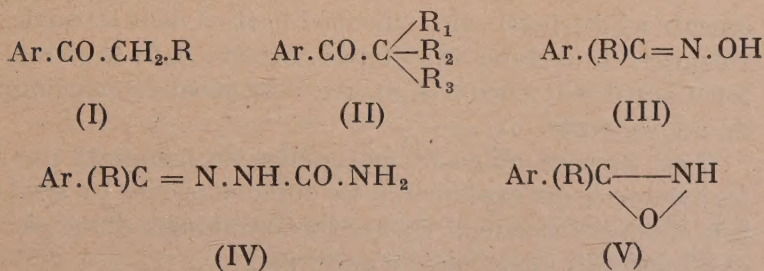
INTRODUCTION

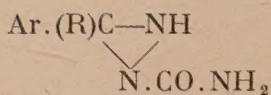
L'étude des spectres ultraviolets des oximes et des semicarbazones d'acétophénonnes (I) et de trialkoylacétophénonnes (II) effectuée par M^{me} Ramart avec M^{me} Grumez [1] et M^{me} Bruzau [2], a permis d'établir que ces substances peuvent exister sous deux formes qui ont été désignées respectivement sous le nom de forme « absorbante » et forme « transparente ».

Les composés possédant la forme « absorbante » dérivent pour la plupart des cétones (I). Leur absorption correspond à des corps dans lesquels un groupe non saturé est fixé directement sur le radical aromatique, ce qui confirme la structure qui leur est ordinairement attribuée ((III) pour les oximes, (IV) pour les semicarbazones).

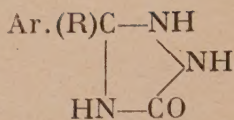
Les spectres des dérivés ayant la forme « transparente » sont tout à fait semblables à ceux des substances dans lesquelles le noyau aromatique est lié à un carbone saturé. Les corps de cette forme dérivent en général des cétones (II).

A la suite de ces recherches, M^{me} Ramart avait attribué la formule iso-oxime (V) aux oximes ayant la forme « transparente » et les formules (VI) et (VII) aux semicarbazones ayant la même forme « transparente ».





(VI)

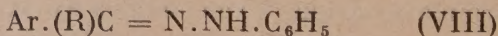


(VII)

Dans les solutions des trialcoylacétophénone-oximes, la présence de la forme iso-oxime (V) a été confirmée par des mesures d'absorption dans l'infrarouge [3]. Toutefois alors que, d'après leurs spectres ultraviolets, les solutions des oximes des trialcoylacétophénones (II) contiendraient la forme iso-oxime presque pure, les spectres infrarouges correspondent à ceux de mélanges dans lesquels il n'existe qu'une quantité relativement faible de cette forme (au plus 30 %).

Un peu plus tard l'étude de l'absorption des phénylhydrazones des acétophénones (I) et des trialcoylacétophénones (II) effectuée par M^{me} Ramart avec MM. Hoch et Martynoff [4] a permis de montrer qu'il existe une différence importante entre les spectres de ces deux classes de corps.

Des raisons d'ordre à la fois chimique et spectral ont conduit à admettre que la différence d'absorption observée entre les phénylhydrazones des cétones (I) et (II) ne peut être attribuée à une différence de structure dans le sens ordinaire du terme et que ces substances doivent être représentées par les formules classiques (VIII).



Pour expliquer ce phénomène M^{me} Ramart [5] a été amenée à l'attribuer soit à une modification dans les angles valentiels de certains des atomes engagés dans le groupe fonctionnel, soit encore à un réarrangement électronique de ces éléments.

Il est possible qu'un tel phénomène se manifeste pour les oximes, ce qui expliquerait les différences dans les résultats obtenus concernant les spectres infrarouges d'une part et les spectres ultraviolets d'autre part.

En ce qui concerne les dérivés O-benzylés des oximes, ils possèdent un spectre d'absorption sensiblement identique à celui des oximes correspondantes, à une faible différence près dans la position des bandes. Ce qui indique que les oximes et leurs O-dérivés possèdent une même structure [6].

Mais les spectres d'absorption des dérivés N-benzylés des oximes diffèrent de ceux des oximes correspondantes. Leurs bandes se trouvent plus près du visible et présentent une légère augmentation de la sensibilité. On sait que pour la représentation de ces corps on avait d'abord admis la forme iso-oxime de Beckmann ($= \text{C} \text{---} \text{N} \text{---}$).



à adopté par analogie avec sa formule des azoxybenzoïques ($\text{Ar} \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{Ar}'$) la forme « nitrone » ($=\text{C}=\text{N}=\text{O}$), admise

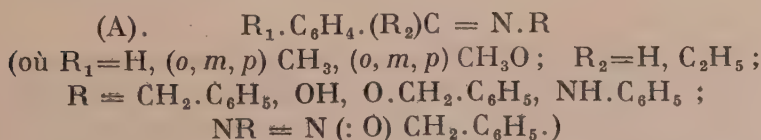


en général actuellement.

La formule d'Angeli semble être en accord avec le comportement spectral des oximes N-benzylées. Néanmoins certaines transformations que subissent ces dérivés des oximes ainsi que leur comportement vis-à-vis des magnésiens s'expliquent mieux, me semble-t-il, par la forme iso-oxime de Beckmann. Nous verrons plus tard quelles sont les réserves qu'on doit faire à ce sujet.

* * *

Dans le présent travail j'apporte une contribution à l'étude de l'absorption dans l'ultraviolet moyen des corps azotés du type général :



L'étude comparative des spectres d'absorption de ces corps m'a permis d'observer d'une part l'influence de la

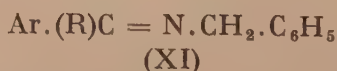
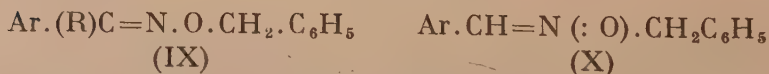
substitution d'un H en diverses positions sur le noyau benzénique par un CH_3 ou CH_3O sur leur spectre, d'autre part les variations de l'absorption provoquées par la substitution de l'un ou de l'autre des H du groupe — HC = NH par divers radicaux. Une telle étude systématique du chromophore complexe $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH = N —}$ n'a pas été entreprise, à ma connaissance, jusqu'à présent.

Les mesures d'absorption de ces corps, dont plusieurs n'avaient pas encore été signalés, exigent qu'ils soient obtenus à l'état aussi pur que possible. (Ils ont été préparés très souvent par des méthodes différentes de celles indiquées dans la littérature chimique.)

Les résultats auxquels l'étude spectrale de corps azotés de la forme (A) nous a conduit sont en accord avec ce qui a été observé dans des séries analogues par M^{me} Ramart [8]. Ainsi : Tous ces composés azotés qui dérivent soit d'aldéhydes Ar.CHO , soit de cétones $\text{Ar.CO.CH}_2\text{R}$ et qui par suite ne possèdent pas fixé sur le groupe fonctionnel un

radical tel que $\text{—C} \begin{array}{l} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{array}$, présentent des spectres qui corres-

pondent aux formules par lesquelles ces corps sont généralement représentés, c'est-à-dire aux formules (III) (oximes), (IV) (semicarbazones), (VIII) (phénylhydrazones), (IX) (O-benzyl-oximes), (X) (N-benzyl-oximes), (XI) (benzyl-imines).



Le remplacement d'un H du noyau benzénique par un radical CH_3 ou CH_3O provoque en général un déplacement de l'absorption vers le visible plus important pour le groupe CH_3O que pour le CH_3 . J'ai constaté que ce phénomène se produit pour tous les dérivés azotés du benzaldéhyde.

En ce qui concerne les dérivés azotés de la propiophénone, cet effet bathochrome se manifeste également sauf toutefois dans le cas de quelques dérivés orthosubstitués.

L'absorption des dérivés azotés du même corps (aldéhyde ou cétone) se rapproche du visible dans l'ordre suivant :

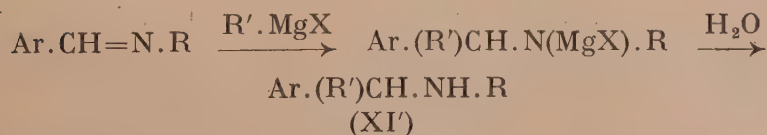
phénylhydrazone, semicarbazone, N-benzyl-oxime, O-benzyl-oxime, oxime et benzyl-imine.

La substitution de l'H du carbone du groupe —CH=N— par le radical C_2H_5 se traduit pour tous les composés étudiés par un effet hypsochrome plus fort pour les dérivés orthosubstitués.

* * *

Afin d'apporter une contribution à l'étude des relations entre le comportement chimique et l'absorption des corps organiques j'ai repris la réaction de Grignard sur quelques dérivés azotés des arylaldéhydes qui, d'après l'étude spectrale, possèdent dans leur molécule le groupe : C=N .

On connaissait déjà un certain nombre de recherches concernant les propriétés de tels dérivés azotés vis-à-vis des organomagnésiens mixtes (Busch et ses collaborateurs [9], Angeli et ses collaborateurs [10], M^{lle} D. Biquard [11]). Ces substances réagissent aisément avec les magnésiens et il est généralement admis que le premier stade de la réaction consiste en une addition du complexe magnésien selon le schéma :



Pourtant sauf en ce qui concerne l'anile [12] et la N-benzyl- et la N-phényl-oxime [13] du benzaldéhyde les produits (XI') provenant de l'addition d'une seule molécule de magnésien n'avaient pas été isolés. Or du point de

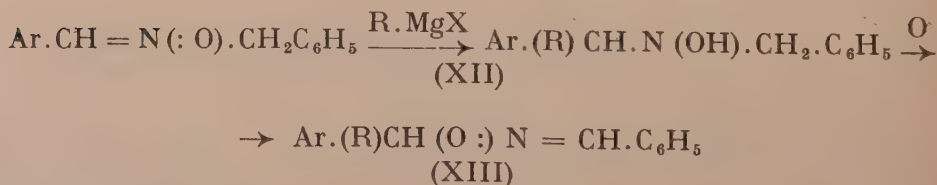
vue de la synthèse organique l'obtention de tels composés est des plus intéressante.

Les recherches que j'ai poursuivies m'ont permis de préparer avec d'excellents rendements plusieurs séries de substances difficiles à obtenir par d'autres méthodes.

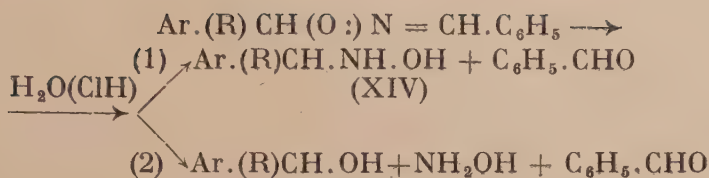
Bien que Busch et Rink [14] aient affirmé que les alcoyl-phényl-hydrazines du type $C_6H_5 \cdot CH (Alc.) NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ résultant du traitement des phénylhydrazones par le réactif de Grignard sont très instables et par suite non isolables, j'ai pu les obtenir avec d'excellents rendements.

L'action des organomagnésiens mixtes sur les benzyl-imines des arylaldéhydes a fourni également un excellent procédé de préparation des bases du type $Ar \cdot CH \cdot (R) NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Cette réaction constitue une généralisation de la réaction de Busch concernant l'action des magnésiens sur la benzylidène-aniline.

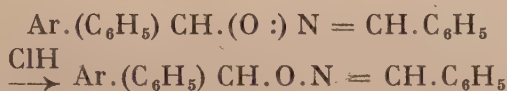
Enfin, en vue d'établir une méthode de préparation des N-benzyl-cétoximes (corps accessibles par les méthodes usuelles seulement dans quelques cas exceptionnels) par oxydation des hydroxylamines, j'ai condensé les organomagnésiens mixtes avec les N-benzyl-aryldoximes. J'ai obtenu de cette façon avec de bons rendements les hydroxylamines du type (XII). L'oxydation de ces hydroxylamines ne m'a pas fourni, comme je l'espérais, les N-benzyl-cétoximes mais leurs isomères, les dérivés N-alcoylés de la benzaldoxime de formule (XIII). On peut schématiser cette série de réactions comme suit :



J'ai constaté que l'hydrolyse chlorhydrique des oximes du type (XIII) s'effectue selon l'un ou l'autre des schémas (1) et (2).



La réaction (1), qui est la réaction normale, donne naissance à des composés du type (XIV) dont aucun représentant n'a été encore signalé lorsque R est un alcoyle. La réaction (2), par contre, peut s'expliquer si l'on admet une transposition, précédant l'hydrolyse, des N-alcoyl-oximes en O-alcoyl-oximes. Une telle transposition a été observée pour les N-méthoxybenzhydryl-benzaldoximes par M. Martynoff [15].



Il semble que cette hydrolyse anormale (2) soit favorisée par la présence dans l'aryle du groupe CH_3O .

* * *

L'exposé de ce travail est divisé en trois parties :

La première est réservée à la préparation des corps azotés.

La seconde est consacrée à l'étude de l'absorption dans l'ultraviolet moyen de ces composés azotés.

Enfin, la troisième partie se rapporte à l'étude de l'action des organomagnésiens mixtes sur les benzyloxymines, les N-benzyl-oximes et les phénylhydrazones du benzaldéhyde, du p-méthylbenzaldéhyde et du p-méthoxybenzaldéhyde.

* * *

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Chimie Organique de la Sorbonne sous la Direction de M^{me} Ramart-

Lucas, professeur. Qu'elle me permette de lui exprimer ici ma très vive reconnaissance et mon respectueux attachement.

M^{lle} Montagne, chef des travaux, et M. Hoch, assistant à la Faculté des Sciences de Paris, voudront bien trouver ici, l'expression de mes remerciements obligés.

Je remercie tout particulièrement M^{me} Grumez qui m'a grandement aidé pour effectuer les mesures d'absorption.

Je remercie aussi très sincèrement, M^{lle} Biquard, M. Martynoff et tous mes camarades.

PREMIÈRE PARTIE

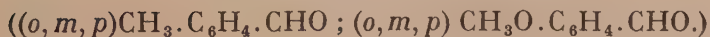
Préparation et purification des corps étudiés.

Les mesures d'absorption dans l'ultraviolet exigeant une purification rigoureuse des produits étudiés, il était nécessaire de s'adresser à des méthodes de préparation au cours desquelles il ne se forme pas de produits secondaires absorbants et de n'utiliser que des matières premières exemptes d'impuretés.

CHAPITRE PREMIER

Préparation des aldéhydes et des cétones.

A. — Préparation des aldéhydes.



Les aldéhydes toluïques (*o*, *m*, *p*) ont été préparés, principalement, selon Sommelet [16], par hydrolyse du produit d'addition de l'hexaméthylènetétramine et du chlorure de xylyle, tandis que les aldéhydes anisiques (*o* et *m*) ont été obtenus par méthylation des oxybenzaldéhydes correspondants.

1. *o*-méthylbenzaldéhyde. — J'ai préparé cet aldéhyde en faisant bouillir une solution aqueuse du composé d'addition de chlorure d'*o*-xylyle et d'hexaméthylènetétramine ($C_6H_{12}N(Cl).CH_2.C_6H_4.CH_3$). J'ai utilisé le dérivé chloré du xylyle à la place du dérivé bromé employé par Sommelet, car le chlorure est moins irritant.

Le chlorure d'*o*-xylyle, nécessaire à la préparation du composé d'addition a été obtenu en traitant par une quantité insuffisante de chlore sec ($2/3$ mol.) les vapeurs d'*o*-xylène pur (1 mol.). Il ne se forme dans ces conditions que très peu de dérivés dichlorés et, après deux rectifications, on isole, avec un rendement de 85 % du chlorure d'*o*-xylyle pur. C'est un liquide incolore à odeur piquante, distillant à 74° sous 13 mm.

Une molécule du chlorure d'*o*-xylyle, ainsi préparé, a été ajoutée à une molécule de l'hexaméthylènetétramine pulvérisée et délayée avec 5 fois son poids de chloroforme. On chauffe doucement au bain-marie pendant trois heures. Dès que le chloroforme commence à bouillir la réaction s'anime et s'achève rapidement. Le produit d'addition précipite, on l'essore, on lave les cristaux avec un peu de chloroforme ; finalement on décompose la combinaison d'hexaméthylènetétramine et de chlorure d'*o*-xylyle en la dissolvant dans 5 fois son poids d'eau et en la chauffant à l'ébullition pendant une $1/2$ heure. L'aldéhyde formé est entraîné par un courant de vapeur d'eau.

L'huile qui surnage dans le distillat est décantée et agitée avec une solution concentrée de bisulfite de sodium. La combinaison qui se dépose est essorée, lavée à l'éther, puis décomposée par une solution concentrée et tiède de carbonate de sodium. La solution est épuisée à l'éther. L'extrait éthéré séché sur du SO_4Na_2 a été chauffé au bain-marie pour évaporer l'éther ; le résidu distillé fournit l'*o*-méthylbenzaldéhyde avec un rendement de 60 % par rapport au dérivé chloré utilisé. Cet aldéhyde est un liquide incolore distillant à 90° sous 20 mm.

REMARQUES : J'ai également préparé l'*o*-méthylbenzal-

déhyde par la méthode classique de Lauth-Grimaux, utilisée dans le présent cas par Raymann [17] ; on chauffe à l'ébullition pendant 10 à 24 heures 1 mol. de chlorure de xylyle, 1/2 mol. de nitrate de plomb et 7 fois son poids d'eau. Mais malgré les essais faits en vue d'obtenir de meilleurs rendements, je n'ai pas eu des résultats satisfaisants.

J'ai tenté aussi d'obtenir l'aldéhyde précité à partir de l'o-xylène par oxydation (bioxyde de manganèse [18], bioxyde de plomb [18], persulfate d'ammonium [18], persulfate de potassium et chlorure de nitrosyle). Mais je n'ai pu obtenir que des résultats médiocres, quelles que soient les conditions opératoires.

La méthode de Stephen [19] qui consiste à réduire le chlorure d'imide d'acide o-méthylbenzoïque par une solution éthérée de chlorure d'étain m'a donné des rendements insignifiants. Par contre, la même méthode fournit d'excellents résultats dans le cas des m- et p-méthylbenzaldéhydes et des m- et p-méthoxybenzaldéhydes. Mais elle ne peut être utilisée pour la préparation de grandes quantités de ces substances par suite des volumes considérables d'éther anhydre qu'elle nécessite.

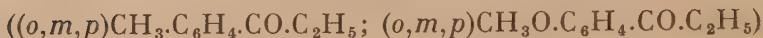
2. *m-méthylbenzaldéhyde*. — Préparé par les mêmes méthodes que son isomère ortho et plus particulièrement par la méthode de Sommelet, il distille à 84° sous 14 mm.

3. *p-méthylbenzaldéhyde*. — J'ai préparé cet aldéhyde en employant les mêmes procédés qui m'ont servi pour la préparation de ses isomères ; j'ai également utilisé la méthode classique de Gattermann. Cet aldéhyde distille à 90° sous 17 mm.

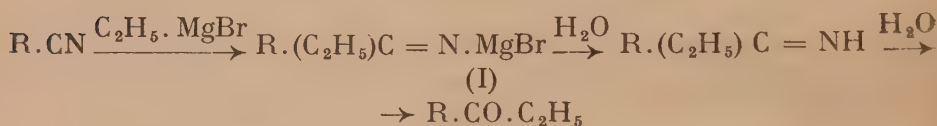
4. *o-méthoxybenzaldéhyde*. — Il a été obtenu avec un rendement théorique par méthylation de l'aldéhyde salicylique au moyen de sulfate de méthyle en milieu alcalin suivant Baeyer et Villinger [20]. Cet aldéhyde, régénéré de sa combinaison bisulfite, distille à 111° sous 10 mm.

5. *m*-méthoxybenzaldéhyde. — Préparé comme son isomère ortho il distille à 125° sous 30 mm.

B. — Préparation des cétones.



Sauf la *m*-méthoxypropiophénone toutes les cétones que j'ai préparées étaient connues. J'en ai fait la synthèse par la méthode classique de M. Blaise [21], en faisant agir le bromure d'éthylmagnésium sur les nitriles correspondants suivant le schéma :

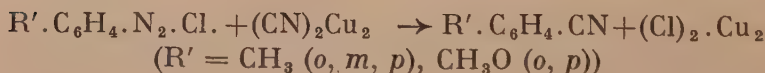


Je dois remarquer que les imines (I) formées au cours de la réaction peuvent être isolées. Mais étant donné que leur obtention à l'état optiquement pur est très difficile, j'ai renoncé à les étudier.

Pour préparer les nitriles, j'ai utilisé, en général, les deux procédés suivants :

1° Déshydratation des aldoximes par distillation sur P_2O_5 ou par action du chlorure de thionyle sur leur solution chloroformique refroidie à 0° (Rt. théorique).

2° Action du cyanure cuivreux sur les sels de diazonium selon le schéma :



La technique de cette méthode classique de Sandmeyer, modifiée par Clarke et Reand [22] pour la préparation des *o*- et *p*-méthylbenzonitriles, consiste à décomposer le sel de diazonium, après neutralisation au papier de tournesol, à l'aide d'une solution de cyanure cuivreux dans le cyanure de potassium en ayant soin toutefois de prolonger le

chauffage à 50°-60° jusqu'à décomposition complète du diazoïque. Les rendements en nitriles obtenus par ce mode opératoire s'élèvent à 70-80 % de la théorie.

A côté de ces deux méthodes générales j'ai utilisé, spécialement pour la préparation des toluinitriles (*o*, *m*, *p*), une variante de la méthode de Nicodemus [23] en faisant passer lentement et sous pression réduite les vapeurs des toluidines formylées à travers un tube rempli d'agglomérés de terre d'infusoires et chauffé à 450°. Le distillat, lavé à ClH dilué, a été traité ensuite comme d'habitude. Le rendement de cette méthode en nitriles purs est de 80 % de la théorie.

Les nitriles ainsi préparés ont été condensés avec le bromure d'éthylmagnésium selon la technique habituelle. Le produit de condensation du nitrile (1 mol.) et du bromure d'éthylmagnésium (2 mol.) a été décomposé par un mélange réfrigérant (glace + ClNH₄). Le résidu de l'extraction étherée a été chauffé à reflux avec ClH au 1/3 jusqu'à ce que la couche cétonique n'augmentât plus. Ce traitement direct par ClH permet à la fois d'hydrolyser les cétimines et les produits de condensation des cétimines qui auraient pu déjà se former et d'éviter leur formation ultérieure. Ce procédé permet d'augmenter le rendement en cétones de façon importante. La cétone ainsi obtenue a été purifiée par entraînement à la vapeur d'eau et par distillation sous pression réduite. On obtient par ce mode opératoire des cétones avec un rendement de 88-95 % de la théorie.

REMARQUES : 1° J'ai obtenu la p-méthylpropiophénone et la p-méthoxypropiophénone par action du p-CH₃.C₆H₄.MgBr et p-CH₃O.C₆H₄.MgBr sur le nitrile propionique mais avec un rendement inférieur à celui obtenu par la méthode précédente.

2° J'ai préparé, également, les mêmes cétones par action du chlorure de l'acide propionique sur les organozinciques. p-CH₃.C₆H₄.ZnBr et p-CH₃O.C₆H₄.ZnBr, eux-mêmes obtenus par double décomposition des organomagnésiens

mixtes correspondants avec le Cl_2Zn selon la méthode classique de M. Blaise. Mais j'ai renoncé à employer cette méthode du fait qu'elle est compliquée et que ses rendements sont inférieurs à ceux qu'on obtient au moyen des nitriles.

3° Enfin, j'ai préparé les mêmes cétones par la méthode de Friedel en faisant agir selon la technique de Noller et Adams [24] l'anhydride de l'acide propionique sur le toluène et l'anisole en présence de Cl_3Al au sein de CS_2 et en ayant soin d'absorber le ClH formé au cours de la réaction.

Les cétones (*m*-méthylpropiophénone, *o*-méthoxypropiophénone, *p*-méthoxypropiophénone) qui avaient déjà été préparées par des méthodes différentes de celle que j'ai utilisée couramment (Nitrile + $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$) ont été identifiées par leurs dérivés azotés (oxime, semicarbazone).

J'ai préparé les cétones suivantes :

1. *o*-méthylpropiophénone. — Eb.₁₂ = 99°. R^t 93 %.
2. *m*-méthylpropiophénone. — Eb.₁₃ = 105°. R^t 95 %.
3. *p*-méthylpropiophénone. — Eb.₁₃ = 111° ; Eb.₂₂ = 125°. R^t 91 %. Elle a été déjà obtenue par M. Blaise [21] par le procédé que j'ai utilisé (nitrile + $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$) mais avec un rendement de 46 % de la théorie.
4. *o*-méthoxypropiophénone. — Eb.₁₆ = 133° ; Eb.₁₂ = 125°. R^t 90 %.
5. *p*-méthoxypropiophénone. — Eb.₁₂ = 137°. P. F. 35°. R^t 95 %.
6. *m*-méthoxypropiophénone. — Cette cétone n'est pas signalée dans la littérature chimique. Je l'ai préparée avec un rendement de 91-94 % de la théorie en traitant le *m*-méthoxybenzonitrile par le bromure d'éthylmagnésium. C'est un liquide mobile, incolore, qui distille à 129° sous 14 mm. Cette cétone est soluble dans les solvants organiques ordinaires.

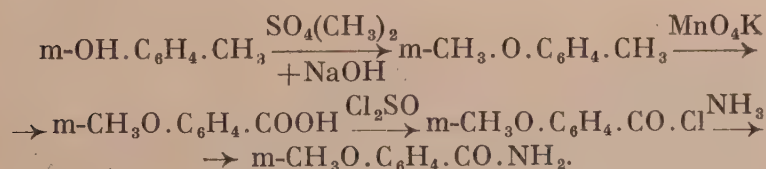
ANALYSE. — Subst. : 0,2307 ; CO₂, 0,6165 ; H₂O, 0,1523. Trouvé % : C, 72,86 ; H, 7,35. Calculé pour C₁₀H₁₂O₂ : C, 73,17 ; H, 7,31.

m-méthoxybenzonitrile (m-CH₃O.C₆H₄.CN). — Ce nitrile qui m'a servi pour la préparation de la cétone précédente se présente sous forme d'aiguilles soyeuses, incolores, fondant à 60° et distillant à 113° sous 14 mm. Il est soluble dans le chloroforme, l'éther, le benzène et insoluble dans l'éther de pétrole.

ANALYSE. — Subst. : 0,1755 ; N, 16,5 cm³ à 23°, 747 mm. Trouvé % : N, 10,66. Calculé pour C₈H₇ON : N, 10,52.

Ce nitrile a été préparé 1° par déshydratation de la *m*-méthoxybenzaldoxime en solution chloroformique au moyen de chlorure de thionyle et 2° par déshydratation de la *m*-méthoxybenzamide au moyen du même déshydratant (Cl₂SO) ainsi que du P₂O₅.

m-méthoxybenzamide (m-CH₃O.C₆H₄.CO.NH₂). — Cette amide qui n'a pas été signalée a été préparée à partir du *m*-crésol par une série de réactions qui peuvent être représentées par le schéma :



La méthylation du *m*-crésol a été effectuée à l'aide de sulfate de méthyle en présence d'une solution concentrée de soude avec un rendement presque théorique.

Puis cet éther méthylique du crésol a été oxydé en acide *m*-méthoxybenzoïque au moyen d'une solution aqueuse de MnO₄K, selon Ullmann et Urbachian [25]. La variation (de 10-90 %) du rendement de cette méthode dépend principalement de la quantité de l'éther soumise à l'oxydation. En effet, si l'on tient compte de l'éther méthylique récupéré, on obtient un rendement d'environ 90 % en

opérant sur une petite quantité (5-10 gr.). L'acide m-méthoxybenzoïque fond à 110° et distille à 180° sous 12 mm.

Cet acide a été ensuite transformé en chlorure d'acide, avec un rendement presque théorique, en utilisant un léger excès de chlorure de thionyle.

L'amide de l'acide m-méthoxybenzoïque a été obtenue par action du chlorure d'acide (1 mol.) sur une solution ammoniacale refroidie à 0° (10 mol. de NH_3). L'amide, recristallisée dans l'alcool, se présente sous forme d'aiguilles incolores, fondant à 168°.

ANALYSE. — Subst. : 0,1481 ; N, 12, 2 cm³ à 23°, 747. mm.
Trouvé % : N, 9,34. Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$: N, 9,27

CHAPITRE II

Préparation des bases.

Parmi les bases j'ai préparé la benzylamine, l'O-benzyl-hydroxylamine et la N-benzyl-hydroxylamine, les autres bases utilisées (hydroxylamine, semicarbazide et phénylhydrazine) étant des produits commerciaux.

1. *Benzylamine* ($C_6H_5.CH_2.NH_2$). — Elle a été obtenue par réduction à l'aide du sodium (14 at.) et de l'alcool éthylique absolu (quantité égale à 6 fois le poids de Na utilisé) de la benzaldoxime (1 mol.) fraîchement distillée. Le rendement est presque théorique. On obtient la base pure en la libérant de son chlorhydrate préalablement purifié par cristallisation dans un mélange d'alcool absolu et d'éther. $Eb_{.14} = 75^\circ$.

2. *O-benzyl-hydroxylamine* ($C_6H_5.CH_2.O.NH_2$). — Ce dérivé O alcoylé de l'hydroxylamine a été obtenu selon la méthode de Behrend et Leuchs [26]. L'O-benzyl-hydroxylamine pure (régénérée de son chlorhydrate purifié préalablement dans un mélange d'alcool absolu et d'éther) distille à 113° sous 28 mm. ($Eb_{.13} = 92^\circ$).

3. *N-benzyl-hydroxylamine* ($C_6H_5.CH_2.NH.OH$). — Elle a été préparée selon Behrend et Leuchs [27] par hydrolyse chlorhydrique de la N-benzyl-benzaldoxime. La synthèse de cette oxime a été réalisée par oxydation de la β -dibenzylhydroxylamine, obtenue elle-même par action du chlorure de benzyle sur le chlorhydrate de l'hydroxylamine en présence de CO_3Na_2 en milieu hydroalcoolique.

Je ferai quelques remarques concernant la préparation de cette base :

1° Si l'on opère sur de petites quantités de chlorure de benzyle et de chlorhydrate de l'hydroxylamine le rendement en β -dibenzylhydroxylamine peut atteindre 80 % ; mais si l'on utilise de plus grandes quantités de substances le rendement diminue considérablement. Si l'on remplace d'autre part le CO_3Na_2 par le CO_3K_2 le rendement augmente légèrement.

2° L'oxydation de la β -dibenzylhydroxylamine en N-benzyl-benzaldoxime s'effectue avec un rendement théorique indépendant de la quantité de la substance mise en œuvre et de la nature du solvant (éther, benzène), en ayant soin, toutefois, d'agiter mécaniquement le mélange et de le chauffer légèrement au commencement et à la fin de l'opération. On peut également oxyder la dibenzylhydroxylamine en N-benzyl-benzaldoxime au moyen de l'eau oxygénée à 100 vol. (en milieu acétique ou ammoniacal) et de l'oxyde jaune de mercure [10].

La N-benzyl-hydroxylamine régénérée de son chlorhydrate, préalablement purifié comme d'habitude, et recristallisée dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole fond à 57°.

J'ai tenté de préparer la N-benzyl-hydroxylamine par action du chlorure de benzyle (1 mol.) sur l'hydroxylamine (10 mol.) dans l'alcool méthylique absolu à froid, mais il ne se forme dans ces conditions que de la β -dibenzylhydroxylamine.

Un autre essai d'obtention de la N-benzyl-hydroxylamine par action du bromure de phénylmagnésium sur la formaldoxime n'a pas réussi non plus ; ce résultat, d'ailleurs, était à prévoir d'après les recherches de Busch et Hobein sur l'action des organomagnésiens sur les oximes.

CHAPITRE III

Condensation des aldéhydes et des cétones avec les bases,

A. — Préparation des oximes.

Les oximes ont été préparées avec un R^t théorique à partir des aldéhydes et des cétones par action d'un excès du chlorhydrate de l'hydroxylamine et de l'acétate de sodium en milieu hydroalcoolique. Parmi les composés préparés, les oximes des méthoxypropiophénones (*o*, *m*, *p*) et les deux formes stéréoisomères de l'*o*-méthylpropiophénone-oxime n'avaient pas encore été signalées, à ma connaissance, dans la littérature.

Les oximes préparées ont été purifiées par cristallisation dans un mélange d'éther et de ligroïne ou par distillation sous pression réduite et cristallisation ultérieure.

Les oximes des cétones que j'ai préparées, en général, ne sont pas stables ; elles s'oxydent, surtout en présence d'impuretés, avec formation des cétones et de vapeurs nitreuses.

Les oximes préparées ont été les suivantes :

1. *o*-méthylbenzaldoxime ($o\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH} = \text{N}\cdot\text{OH}$). — Aiguilles incolores, fondant à 49° et distillant à 112° sous une pression inférieure à 1 mm.

2. *m*-méthylbenzaldoxime ($m\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH} = \text{N}\cdot\text{OH}$). — Aiguilles très fines, incolores fondant à 63° et distillant à 108° sous une pression inférieure à 1 mm.

3. *p*-méthylbenzaldoxime ($p\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH} = \text{N}\cdot\text{OH}$).— Aiguilles incolores, fondant à 78° et distillant à 117° sous une pression inférieure à 1 mm.

4. *o*-méthoxybenzaldoxime ($o\text{-CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH} = \text{N}\cdot\text{OH}$).— Aiguilles incolores, fondant à 95° et distillant à 125° sous une pression inférieure à 1 mm.

5. *m*-méthoxybenzaldoxime ($m\text{-CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH} = \text{N}\cdot\text{OH}$).— Brady et Dunn [28] ont préparé la forme anti de cette oxime fondant à $39\text{--}40^\circ$, en mélangeant une molécule de *m*-méthoxybenzaldéhyde, une molécule et quart de chlorhydrate d'hydroxylamine et deux molécules de soude caustique en milieu hydroalcoolique. Ces savants ont obtenu, également, la forme syn (huile) par traitement du chlorhydrate de la forme anti avec une solution de carbonate de sodium ; ils ont constaté que cette forme huileuse, après 4 jours de dessiccation sur de la potasse caustique, se transforme en anti. La *m*-méthoxybenzaldoxime, préparée par la méthode générale ci-dessus, est une huile visqueuse, incolore qui distille à 151° sous 4 mm. ; elle se conserve pendant des années. J'ai tenté de transformer cette forme huileuse en forme solide, en opérant suivant les conditions indiquées par Brady et Dunn, mais sans résultat.

6. *o*-méthylpropiophénone-oxime ($o\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C} = \text{N}\cdot\text{OH}$). — On obtient cette oxime par cristallisation fractionnée dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole sous les deux formes fondant respectivement à 83° et à 48° .

ANALYSE. — *Forme P. F.* 83° . Subst. : 0,2142 ; N, $16,5\text{ cm}^3$ à 28° , 756,7 mm. Trouvé % : N, 8,70. Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}$: N, 8,59.

Forme P. F. 48° . Subst. : 0,1796 ; N, $13,6\text{ cm}^3$ à 25° , 758,2 mm. Trouvé % : N, 8,65. Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}$: N, 8,59.

On peut transformer l'une des formes en l'autre par irradiation ultraviolette. Cette stéréomutation est réver-

sible. L'étude détaillée de cette transformation sera faite au chapitre II de la seconde partie.

7. *m*-méthylpropiophénone-oxime ($m\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}=\text{N.OH}$) [29]. — Aiguilles incolores, fondant à 69° et distillant à 130° sous une pression inférieure à 1 mm.

8. *p*-méthylpropiophénone-oxime ($p\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}=\text{N.OH}$) [30]. — Prismes incolores, fondant à 89° et distillant à 133° sous une pression inférieure à 1 mm.

9. *o*-méthoxypropiophénone-oxime ($o\text{-CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}=\text{N.OH}$). — Prismes incolores, fondant à 92° et distillant à 140° sous une pression inférieure à 1 mm.

ANALYSE. — Subst. : 0,1763 ; N, 12,1 cm^3 à $19^\circ 1$, 747,5 mm. Trouvé % : N, 7,89. Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$: N, 7,82.

10. *m*-méthoxypropiophénone - oxime ($m\text{-CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}=\text{N.OH}$). — C'est une huile visqueuse, incolore, qui distille à 133° sous une pression inférieure à 1 mm.

ANALYSE. — Subst. : 0,1801 ; N, 12,3 cm^3 à 19° , 744 mm. Trouvé % : N, 7,82. Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$: N, 7,82.

11. *p*-méthoxypropiophénone - oxime ($p\text{-CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}=\text{N.OH}$). — Prismes incolores, fondant à 75° et distillant à 145° sous une pression inférieure à 1 mm.

ANALYSE. — Subst. : 0,1787 ; N, 12,3 cm^3 à 19° , 744,3 mm. Trouvé % : N, 7,88. Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$: N, 7,82.

B. — Préparation des O-benzyl-oximes.

Pour obtenir les O-benzyl-aldoximes on fait agir à froid une molécule d'aldéhyde sur une molécule de l'O-benzyl-hydroxylamine. Puis, on termine la réaction par un court chauffage au bain-marie.

Les O-benzyl-cétoximes ne se forment pas aussi facile-

ment. Pour les préparer on chauffe un mélange équimoléculaire de la cétone et de l'O-benzyl-hydroxylamine, en solution benzénique ou alcoolique, au bain-marie pendant un temps qui varie de 4 à 8 heures. Il est possible d'accélérer la réaction en éliminant l'eau à mesure de sa formation par distillation partielle du solvant (benzène).

Le produit de la réaction, traité comme d'habitude, est distillé sous pression réduite. Le rendement est presque quantitatif.

Les O-benzyl-oximes sont plus stables que les oximes correspondantes.

J'ai préparé par cette méthode les O-benzyl-oximes suivantes :

1. *O-benzyl-o-méthylbenzaldoxime* ($\text{o-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH} = \text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$). — Liquide mobile, incolore, distillant à 135° sous 3 mm.

ANALYSE. — Subst. : 0,2241 ; N, $12,4\text{ cm}^3$ à 21° , 740,7 mm. Trouvé % : N, 6,27. Calculé pour $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}$: N, 6,22.

2. *O-benzyl-m-méthylbenzaldoxime* ($\text{m-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH} = \text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$). — Liquide mobile, incolore, qui distille à 195° sous 16 mm.

ANALYSE. — Subst. : 0,2238 ; N, $12,2\text{ cm}^3$ à 20° , 745 mm. Trouvé % : N, 6,23. Calculé pour $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}$: N, 6,22.

3. *O-benzyl-p-méthylbenzaldoxime* ($\text{p-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH} = \text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$). — Liquide mobile, incolore, distillant à 180° sous 6 mm.

ANALYSE. — Subst. : 0,2180 ; N, 12 cm^3 à 20° , 744,3 mm. Trouvé % : N, 6,28. Calculé pour $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}$: N, 6,22.

4. *O-benzyl-o-méthoxybenzaldoxime* ($\text{o-CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH} = \text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$). — Liquide mobile, incolore, distillant à 180° sous 4 mm.

ANALYSE. — Subst. : 0,3626 ; N, $18,6\text{ cm}^3$ à 20° , 737,1 mm. Trouvé % : N, 5,80. Calculé pour $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$: N, 5,80.

5. *O-benzyl-m-méthoxybenzaldoxime* ($m\text{-CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} = \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$). — Liquide incolore, distillant à 170° sous 1 mm.

ANALYSE. — Subst. : 0,2778; N, 14,9 cm³ à 29° , 730,7 mm. Trouvé % : N, 5,83. Calculé pour $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$: N, 5,80.

6. *O-benzyl-p-méthoxybenzaldoxime* ($p\text{-CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} = \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$) [31]. — Cristallisée dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole (ou dans l'alcool dilué), elle se présente sous forme de feuillets incolores fondant à $46,5^\circ$.

Elle a été obtenue également par action du chlorure de benzyle sur la p-méthoxybenzaldoxime sodée à l'aide d'éthylate de sodium. A côté de l'O-benzyl-p-méthoxybenzaldoxime qui constitue le produit principal de la réaction, on obtient, avec un rendement insignifiant, la N-benzyl-p-méthoxybenzaldoxime.

7. *O-benzyl-o-méthylpropiophénone-oxime* ($o\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C} = \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$). — Liquide mobile, incolore, distillant à 160° sous 5 mm.

ANALYSE. — Subst. : 0,2514 ; N, 12,5 cm³ à $27,2^\circ$, 751 mm. Trouvé % : N, 5,59. Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ON}$: N, 5,53.

8. *O-benzyl-m-méthylpropiophénone-oxime* ($m\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C} = \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$). — Liquide mobile, incolore, distillant à 155° sous 3 mm.

ANALYSE. — Subst. : 0,2648; N, 12,8 cm³ à 20° , 752,1 mm. Trouvé % : N, 5,57. Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ON}$: N, 5,53.

9. *O-benzyl-p-méthylpropiophénone-oxime* ($p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C} = \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$). — Liquide mobile, incolore, distillant à 164° sous 5 mm.

ANALYSE. — Subst. : 0,3111 ; N, 15,2 cm³ à 21° , 750,1 mm. Trouvé % : N, 5,60. Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ON}$: N, 5,53.

10. *O-benzyl-o-méthoxypropionophénone-oxime* ($o\text{-CH}_3\text{O}$. C_6H_4 . $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}=\text{N.O.CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5$). — Liquide mobile, incolore, distillant à 170° sous 5 mm.

ANALYSE. — Subst. : 0,2638 ; N, $12,8\text{ cm}^3$ à 28° , 730 mm. Trouvé % : N, 5,29. Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$: N, 5,20.

11. *O-benzyl-m-méthoxypropionophénone-oxime* ($m\text{-CH}_3\text{O}$. C_6H_4 . $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}=\text{N.O.CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5$). — Liquide mobile, incolore, distillant à 172° sous 5 mm.

ANALYSE. — Subst. : 0,3745 ; N, $17,5\text{ cm}^3$ à $26^\circ,3$, 733,4 mm. Trouvé % : N, 5,14. Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$: N, 5,20.

12. *O-benzyl-p-méthoxypropionophénone-oxime* ($p\text{-CH}_3\text{O}$. C_6H_4 . $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}=\text{N.O.CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5$). — Cristallisée dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, elle se présente sous forme d'aiguilles incolores fondant à 76° et distillant à 210° sous 5 mm.

Elle a été obtenue également par action du chlorure de benzyle sur la p-méthoxypropionophénone-oxime sodée au moyen de l'éthylate de sodium. On obtient comme produit secondaire en quantités minimales la N-(α -(p-méthoxyphényl)-propyl)-benzaldoxime.

ANALYSE. — Subst. : 0,2602 ; N, 12 cm^3 à $19,1^\circ$, 743,6 mm. Trouvé % : N, 5,23. Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$: N, 5,20.

C. — Préparation des N-benzyl-oximes.

On prépare les N-benzyl-arylaldoximes par action de la N-benzyl-hydroxylamine (1 mol.) sur l'aldéhyde (1 mol.) au sein du benzène (ou alcool). Afin de terminer la réaction on chauffe pendant un temps très court au bain-marie. Après refroidissement du mélange, séchage sur du CO_3K_2 et évaporation du solvant, le produit est cristallisé dans un mélange de benzène et de ligroïne ou de benzène et d'éther. Les N-benzyl-oximes sont solubles dans le chloro-

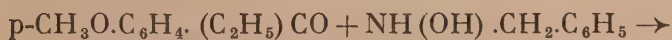
forme, le benzène, l'alcool, insolubles dans l'éther de pétrole et l'eau et presque insolubles dans l'éther.

Les N-benzyl-aldoximes se décomposent par distillation.

Les cétones réagissent rarement avec la N-benzylhydroxylamine pour donner des N-benzyl-cétoximes. Pour les préparer j'ai fait en vain plusieurs tentatives que je décrirai brièvement.

1° Par action directe de la N-benzyl-hydroxylamine ou de son chlorhydrate sur les cétones ou leurs dérivés (chlorés, imines, acétales) avec ou sans solvant.

Tous les essais effectués dans ce sens malgré la variation des conditions opératoires (nature du milieu, température, durée de chauffage) ont été négatifs. Dans un cas où j'ai laissé en contact pendant longtemps un mélange équimoléculaire de p-méthoxypropiophénone et de N-benzyl-hydroxylamine en présence de chlorure de zinc et en milieu alcoolique, j'ai obtenu un produit fondant à 88°. Mais l'oxime ainsi formée est en réalité la N-(α -(p-méthoxyphényl)-propyl)-benzaldoxime (II), l'isomère du produit de la réaction (III).



(III)



(II)

2° Par condensation directe des oximes de cétones ou de leurs dérivés sodés avec les halogénures de benzyle. Les résultats sont semblables à ceux obtenus par le procédé précédent.

3° Par oxydation des N-benzyl-imines selon le schéma (IV).



J'ai cru utile d'effectuer quelques essais préliminaires sur les aldimines N-benzylées, étant donné que les aldoximes N-benzylées qui pouvaient se former selon (IV) avaient été déjà préparées par condensation directe de la N-benzylhydroxylamine avec les aldéhydes. Notons que la réaction inverse de (IV) a été déjà réalisée dans le cas de quelques N-phényl-aldoximes par Angeli et ses collaborateurs [7]. Il fallait choisir convenablement les agents d'oxydation, afin d'éviter l'hydrolyse du groupe $C = N$ et l'oxydation ultérieure du groupe : $C = N(O)$. Le choix d'un tel oxydant n'est pas aisé. Le ferricyanure de potassium, par exemple, en milieu alcalin respecte le groupe : $C = N(O)$ mais il hydrolyse le groupe : $C = N$. C'est ainsi qu'en l'utilisant dans le cas de la p-méthylbenzalimine N-benzylée, j'ai obtenu avec un rendement quantitatif l'acide p-toluique, tandis qu'en opérant exactement dans les mêmes conditions avec la p-méthylbenzaloxime N-benzylée, je la retrouve intacte à la fin de l'expérience. D'autres expériences réalisées d'une manière semblable à celle décrite ci-dessus, avec d'autres oxydants (eau oxygénée (3 %-30 % en milieu neutre, ammoniacal, acétique), oxyde jaune de mercure, acides perbenzoïques, persulfurique) ne m'ont pas permis davantage d'atteindre le but proposé.

4° Par oxydation de certains dérivés de l'hydroxylamine. La description de cette réaction fera l'objet d'un chapitre ultérieur.

* * *

Les produits préparés par condensation directe des aldéhydes et de la N-benzyl-hydroxylamine sont les suivants :

1. *N-benzyl-o-méthylbenzaloxime* ($o\text{-CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4\text{.CH} = N(O)\text{.CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$). — Aiguilles très fines, incolores, fondant à 92°.

ANALYSE. — Subst. : 0,2243 ; N, 12,2 cm³ à 20° 756,3 mm. Trouvé % : N, 6,31. Calculé pour C₁₅H₁₅ON : N, 6,22.

2. *N-benzyl-m-méthylbenzaldoxime* (m-CH₃.C₆H₄.CH = N(: O).CH₂C₆H₅). — Elle se présente sous forme d'une huile visqueuse légèrement colorée. Ne disposant que d'une petite quantité de cette oxime je n'ai pas pu la préparer à l'état optiquement pur.

ANALYSE. — Subst. : 0,2180 ; N, 12,1 cm³ à 19°, 740 mm. Trouvé % : N, 6,32. Calculé pour C₁₅H₁₅ON : N, 6,22.

Chlorhydrate (C₁₅H₁₆ONCl). — J'ai préparé le chlorhydrate de l'oxime ci-dessus en faisant passer un courant de ClH sec dans sa solution benzénique. On obtient un précipité incolore, qui, cristallisé dans un mélange d'alcool absolu et d'éther, se présente sous forme d'une poudre microcristalline fondant à 123° (Bloc Maquenne).

ANALYSE. — Subst. : 0,2241 ; N, 10,5 cm³ à 21°, 740 mm. Trouvé % : N, 5,30. Calculé pour C₁₅H₁₆ONCl : N, 5,34.

3. *N-benzyl-p-méthylbenzaldoxime* (p-CH₃.C₆H₄CH = N(: O).CH₂.C₆H₅). — Aiguilles très fines, incolores, fondant à 119°.

ANALYSE. — Subst. : 0,2239 ; N, 12,2 cm³ à 20°, 743 mm. Trouvé % : N, 6,21. Calculé pour C₁₅H₁₅ON : N, 6,22.

4. *N-benzyl-o-méthoxybenzaldoxime* (o-CH₃O.C₆H₄.CH = N(: O).CH₂.C₆H₅). — Aiguilles incolores, fondant à 84°.

ANALYSE. — Subst. : 0,231 ; N, 12,2 cm³ à 27°, 731,3 mm. Trouvé % : N, 5,78. Calculé pour C₁₅H₁₅O₂N : N, 5,80.

5. *N-benzyl-m-méthoxybenzaldoxime* (m-CH₃O.C₆H₄.CH = N(: O).CH₂C₆H₅). — Aiguilles incolores, fondant à 77°.

ANALYSE. — Subst. : 0,239 ; N, 12,6 cm³ à 25°, 731 mm. Trouvé % : N, 5,83. Calculé pour C₁₅H₁₅O₂N : N, 5,80.

6. *N*-benzyl-*p*-méthoxybenzaldoxime [32]. — Aiguilles incolores, fondant à 109°.

D. — Préparation des *N*-benzyl-imines.

Les aldéhydes réagissent aisément avec la benzylamine, comme avec les autres bases étudiées précédemment. On effectue la condensation de la benzylamine (1 mol.) et de l'aldéhyde (1 mol.) en milieu étheré ou benzénique, en complétant la réaction par un court chauffage au bain-marie. Puis on traite le produit de la réaction comme d'habitude et l'on distille sous pression réduite. Le rendement est presque quantitatif. Les aldimines *N*-benzylées se conservent mal ; elles jaunissent avec le temps. Les cétones réagissent plus difficilement. Pour les obtenir on utilise la technique employée pour la préparation des cétone-oximes *O*-benzylées. Le produit distillé sous pression réduite est coloré légèrement en jaune (par suite sans doute de la présence d'impuretés).

J'ai préparé par la méthode ci-dessus les corps suivants :

1. *N*-benzyl-*o*-méthylbenzaldimine (*o*-CH₃.C₆H₄.CH = N.CH₂.C₆H₅). — Liquide mobile, incolore, distillant à 154° sous une pression inférieure à 1 mm.

ANALYSE. — Subst. : 0,2287 ; N, 13,5 cm³ à 19,3°, 750,6 mm. Trouvé % : N, 6,81. Calculé pour C₁₅H₁₅N : N, 6,69.

2. *N*-benzyl-*m*-méthylbenzaldimine (*m*-CH₃.C₆H₄.CH = N.CH₂C₆H₅). — Liquide mobile, incolore, distillant à 155° sous une pression inférieure à 1 mm.

ANALYSE. — Subst. : 0,2173 ; N, 12,8 cm³ à 19°, 750,3 mm. Trouvé % : N, 6,80. Calculé pour C₁₅H₁₅N : N, 6,69.

3. *N*-benzyl-*p*-méthylbenzaldimine (*p*-CH₃.C₆H₄.CH = N.CH₂.C₆H₅). — Liquide mobile, incolore, distillant à 162° sous une pression inférieure à 1 mm.

ANALYSE. — Subst. : 0,2617 ; N, 15,4 cm³ à 20,2°, 748,6 mm. Trouvé % : N, 6,75. Calculé pour C₁₅H₁₅N : N, 6,69.

4. *N-benzyl-o-méthoxybenzaldimine* (o-CH₃O.C₆H₄.CH=N.CH₂C₆H₅). — Liquide mobile, à peine jaunâtre, distillant à 170° sous pression inférieure à 1 mm.

ANALYSE. — Subst. : 0,2069 ; N, 11,2 cm³ à 20°, 743,8 mm. Trouvé % : N, 6,17. Calculé pour C₁₅H₁₅ON : N, 6,22.

5. *N-benzyl-m-méthoxybenzaldimine* (m-CH₃O.C₆H₄.CH=N.CH₂.C₆H₅). — Liquide mobile, incolore, distillant à 164° sous une pression inférieure à 1 mm.

ANALYSE. — Subst. : 0,2316 ; N, 12,8 cm³ à 20,1°, 743,6 mm. Trouvé % : N, 6,30. Calculé pour C₁₅H₁₅ON : N, 6,22.

6. *N-benzyl-p-méthoxybenzaldimine* (p-CH₃O.C₆H₄.CH=N.CH₂.C₆H₅) [33]. — Cristallisée dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, elle se présente sous forme d'aiguilles incolores, fondant à 40° et distillant à 204° sous une pression inférieure à 1 mm.

7. *N-benzyl-o-méthylpropiophénone-imine* (o-CH₃.C₆H₄.C₂H₅)C=N.CH₂.C₆H₅). — Liquide jaunâtre distillant à 162° sous pression inférieure à 1 mm. Je n'ai pas pu préparer ce corps optiquement pur.

ANALYSE. — Subst. : 0,2106 ; N, 11 cm³ à 19,6°, 741,6 mm. Trouvé % : N, 5,95. Calculé pour C₁₇H₁₉N : N, 5,90.

Je n'ai pas préparé les autres cétimines N-benzylées, pour la raison que leur obtention à l'état optiquement pur est très difficile et que leur oxydation en cétone-oximes N-benzylées n'a pas donné les résultats cherchés.

E. — Préparation des phénylhydrazones.

La préparation des phénylhydrazones a été effectuée, en suivant la méthode que nous avons déjà utilisée pour

l'obtention des oximes O-benzylées. J'ai purifié les phénylhydrazones par cristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Les phénylhydrazones sont des corps facilement altérables, surtout quand elles contiennent des impuretés.

Toutes les phénylhydrazones préparées, sauf les phénylhydrazones de l'o- et m-méthoxybenzaldéhyde, avaient déjà été signalées.

J'ai préparé les phénylhydrazones suivantes :

1. *Phénylhydrazone de l'o-méthylbenzaldéhyde.* — P. F. 111°.

2. *Phénylhydrazone du m-méthylbenzaldéhyde.* — P. F. 92°.

3. *Phénylhydrazone du p-méthylbenzaldéhyde.* — P. F. 121°.

4. *Phénylhydrazone de l'o-méthoxybenzaldéhyde* ($\text{o-CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} = \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$). — P. F. 94°.

ANALYSE. — Subst. : 0,1126 ; N, 12,3 cm^3 à 19°, 739,6 mm. Trouvé % : N, 12,43. Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_2$: N, 12,39.

5. *Phénylhydrazone du m-méthoxybenzaldéhyde* ($\text{m-CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} = \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$). — P. F. 76°.

ANALYSE. — Subst. : 0,1240 ; N, 13,6 cm^3 à 19°, 739,4 mm. Trouvé % : N, 12,48. Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_2$: N, 12,39.

6. *Phénylhydrazone du p-méthoxybenzaldéhyde.* — P. F. 122°.

Toutes les phénylhydrazones ci-dessus cristallisent en aiguilles incolores.

F. — Préparation des semicarbazones.

J'ai préparé les semicarbazones des aldéhydes et des cétones en condensant ces corps avec un excès de chlorhydrate de semicarbazide en présence d'acétate de sodium en milieu hydroalcoolique. J'ai purifié les semicarbazones par cristallisation dans un mélange hydroalcoolique.

Toutes les semicarbazones préparées avaient déjà été décrites dans la littérature, sauf les semicarbazones de l'*o*- et *m*-méthoxybenzaldéhyde et des méthoxypropionophénone (*o*, *m* et *p*).

J'ai préparé les semicarbazones suivantes :

1. *Semicarbazone de l'o-méthylbenzaldéhyde*. — Aiguilles soyeuses, incolores, fondant à 217° (Bl. Maq.).

2. *Semicarbazone du m-méthylbenzaldéhyde*. — Aiguilles incolores, fondant à 233° avec décomposition.

3. *Semicarbazone du p-méthylbenzaldéhyde*. — Aiguilles incolores, fondant à 231° avec décomposition.

4. *Semicarbazone de l'o-méthoxybenzaldéhyde* ($\text{o-CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} = \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$). — Aiguilles incolores, fondant à 219°.

ANALYSE. — Subst. : 0,0601 ; N, 12,3 cm³ à 21° ; 758,6 mm. Trouvé % : N, 23,72. Calculé pour $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}_3$: N, 23,73.

5. *Semicarbazone du m-méthoxybenzaldéhyde* ($\text{m-CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} = \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$). — Aiguilles incolores, fondant à 207°.

ANALYSE. — Subst. : 0,0739 ; N, 15,2 cm³ à 21° ; 758,5 mm. Trouvé % : N, 23,84. Calculé pour $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}_3$: N, 23,73.

6. *Semicarbazone du p-méthoxybenzaldéhyde*. — Aiguilles incolores fondant à 210°.

7. *Semicarbazone de l'o-méthylpropiophénone*. — Feuilletts brillants, incolores, fondant à 175°.

8. *Semicarbazone de la m-méthylpropiophénone*. — Feuilletts incolores, fondant à 177°.

9. *Semicarbazone de la p-méthylpropiophénone*. — Feuilletts incolores fondant à 187°.

10. *Semicarbazone de l'o-méthoxypropiophénone* ($\text{o-CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C} = \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$). — Poudre microcristalline, incolore, fondant à 156°.

ANALYSE. — Subst. : 0,0681 ; N, 12,1 cm^3 à 20° ; 756,3 mm. Trouvé % : N, 20,60. Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ON}_3$: N, 20,49.

11. *Semicarbazone de la m-méthoxypropiophénone* ($\text{m-CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C} = \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$). — Poudre microcristalline, incolore, fondant à 154°.

ANALYSE. — Subst. : 0,0700 ; N, 12,4 cm^3 à 20° ; 756,1 mm. Trouvé % : N, 20,53. Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ON}_3$: N, 20,49.

12. *Semicarbazone de la p-méthoxypropiophénone* ($\text{p-CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C} = \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$). — Poudre microcristalline, incolore, fondant à 173°.

ANALYSE. — Subst. : 0,1182 ; N, 20,9 cm^3 à 19,4° ; 754,9 mm. Trouvé % : N, 20,51. Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ON}_3$: N, 20,49.

Il est à remarquer que le point de fusion des semicarbazones des cétones est moins élevé que celui des semicarbazones des aldéhydes correspondants.

DEUXIÈME PARTIE

Etude spectrochimique dans l'ultra-violet moyen de quelques corps azotés.

A. — Mesures d'absorption dans l'ultra-violet moyen.

GÉNÉRALITÉS.

On sait que d'après leur comportement chimique les oximes et les amides se trouvent en solution sous des formes tautomères, les proportions respectives des isomères en présence dépendant non seulement des conditions expérimentales (solvant, température...) mais aussi de la nature des radicaux ou des atomes qui se trouvent liés au groupe fonctionnel.

En ce qui concerne l'absorption (et par suite les propriétés chimiques), il faut tenir également compte d'une isomérisation d'un genre spécial mise récemment en évidence précisément au moyen de l'analyse spectrale par M^{me} Ramart-Lucas [5].

Afin de connaître l'influence exercée sur l'absorption et par suite sur la structure des dérivés azotés du benzaldéhyde et de la propiophénone lorsqu'on remplace un H du noyau benzénique par les radicaux CH_3 , CH_3O , j'ai mesuré l'absorption des oximes, de leurs dérivés O et N substitués et des semicarbazones dérivant du benzaldéhyde et de la propiophénone, ortho, méta et para sub-

stitués, ainsi que des phénylhydrazones et des benzyli-
mines du benzaldéhyde (*o*, *m*, *p*) substitué (1).

En ce qui regarde les dérivés du benzaldéhyde (*o*, *m*, *p*) substitué, leurs absorptions correspondent à celles des composés dans lesquels le carbone faisant partie du groupe fonctionnel est uni par deux liens valentiels à l'azote. On peut par suite leur attribuer les formules par lesquelles on les représente ordinairement (I) pour les oximes, (II) pour leurs dérivés O substitués, (III) pour leurs dérivés N substitués, (IV) pour les semicarbazones, (V) pour les phénylhydrazones, et (VI) pour les imines N substituées.



L'appareil dont nous nous sommes servis pour mesurer l'absorption dans l'ultraviolet des composés précités est un spectrographe Zeiss. Les rayons ultraviolets fournis par une lampe à hydrogène, système Challengé, traversent deux cuves situées l'une au-dessus de l'autre et contenant respectivement la solution et le solvant. Un prisme de Hüfner permet de photographier en même temps le solvant et la solution. L'intensité de la lumière qui traverse le solvant peut être affaiblie dans un rapport connu à l'aide d'un secteur tournant.

Nous avons mesuré le coefficient d'absorption moléculaire ϵ défini par la relation

$$I = I_0 10^{-\epsilon cd}$$

où I_0 est l'intensité de la lumière qui pénètre dans la solution, I celle de la lumière qui a traversé la solution, d l'épaisseur du liquide traversé, c la concentration moléculaire.

Lorsque pour une raie déterminée il y a égalité de noircissement pour la photographie du solvant et celle de la

(1) Les spectres des oximes et de leurs dérivés O substitués et ceux des semi carbazones du benzaldéhyde et de la propiophénone, ainsi que ceux de la N benzyloxime et de la phénylhydrazone du benzaldéhyde ont été empruntés à M^{me} Ramart-Lucas et à ses collaborateurs.

solution, le rapport $\frac{I_0}{I}$ est égal au rapport $\frac{2\pi}{\alpha}$, α étant l'angle d'ouverture du secteur tournant.

Nous avons représenté les résultats par des courbes tracées en portant en ordonnées le logarithme du coefficient d'absorption moléculaire et en abscisses les longueurs d'onde et les fréquences d'absorption.

NOTE : Les mesures d'absorption de tous les corps précités ont été effectuées en solution alcoolique.

1° Spectres d'absorption des oximes et de leurs dérivés.

Les spectres des substances étudiées ont été comparés respectivement aux combinaisons correspondantes du benzaldéhyde pour les aldoximes et de la propiophénone pour les cétoximes.

I. ABSORPTION DES ALDOXIMES.

Nous avons mesuré l'absorption des méthylbenzaldoximes (*o*, *m*, *p*) et des méthoxybenzaldoximes (*o*, *m*, *p*).

La figure I contient les courbes d'absorption des oximes de l'*o*-méthylbenzaldéhyde (courbe 1), du *m*-méthylbenzaldéhyde (courbe 2), du *p*-méthylbenzaldéhyde (courbe 3) et du benzaldéhyde (courbe 7).

Si l'on examine ces courbes, on constate que l'introduction d'un groupe CH_3 sur le noyau benzénique provoque un faible déplacement de l'absorption vers le visible sans que la forme des bandes subisse de changement appréciable, ce qui est l'effet normal d'une telle substitution. Les courbes d'absorption de ces oximes se déplacent vers le visible dans l'ordre :

o-méthylbenzaldoxime, *m*-méthylbenzaldoxime, *p*-méthylbenzaldoxime.

Sur cette même figure se trouvent tracées les courbes de l'*o*-méthoxybenzaldoxime (courbe 4), de la *m*-méthoxybenzaldoxime (courbe 5), et de la *p*-méthoxybenzaldoxime (courbe 6).

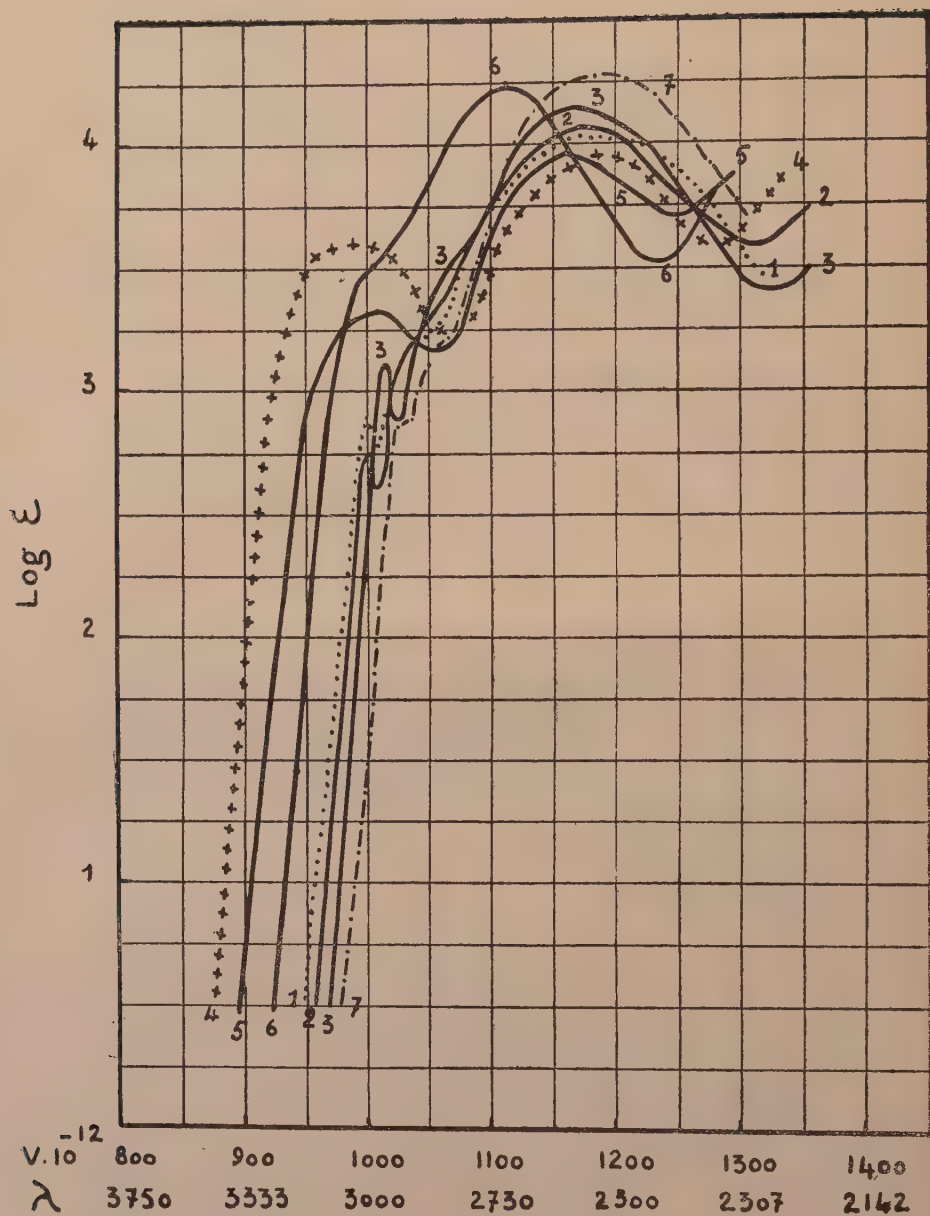


Fig. 1

La substitution d'un groupe CH_3O à un H du noyau provoque également un effet bathochrome, mais plus important que dans le cas du groupe CH_3 . De plus, la forme des bandes du dérivé ortho-méthoxylé est notablement différente de celles de ses isomères.

II. SPECTRES D'ABSORPTION DES CÉTOXIMES.

Nous avons étudié les méthylpropiophénone-oximes (*o*, *m* et *p*) et les méthoxypropiophénone-oximes (*o*, *m* et *p*).

Sur la figure II se trouvent tracées les courbes de l'*o*-méthylpropiophénone-oxime (P. F. 48, Courbe 1, P. F. 83°, courbe 2), de la *m*-méthylpropiophénone-oxime (courbe 3), de la *p*-méthylpropiophénone-oxime (courbe 4), de l'*o*-méthoxypropiophénone-oxime (courbe 5), de la *m*-méthoxypropiophénone-oxime (courbe 6), de la *p*-méthoxypropiophénone-oxime (courbe 7) et de la propiophénone-oxime (courbe 8).

De façon générale, si l'on compare l'absorption d'une aldoxime à la cétone-oxime qui en dérive par remplacement d'un radical C_2H_5 à l'H fixé sur le carbone faisant partie du groupe fonctionnel, on observe que la courbe d'absorption de la cétone-oxime se trouve plus loin du visible que celle de l'aldoxime. Cette variation d'absorption est analogue à celle qui se manifeste dans le cas du styrolène et de ses dérivés α alcoylés [34].

Sauf pour ce qui regarde l'*o*-méthylpropiophénone-oxime (qui existe sous les deux formes stéréoisomères fondant respectivement à 48° et 83°) la substitution sur le noyau a comme conséquence un déplacement de l'absorption vers le visible. Cet effet bathochrome est, comme dans la série des aldoximes, plus important pour les dérivés méthoxylés.

La forme P. F. 83° de l'*o*-méthylpropiophénone-oxime diffère relativement peu de la forme stéréoisomère P. F. 48° de la même oxime. Cette différence consiste surtout en ce que la bande d'absorption de l'isomère fondant à

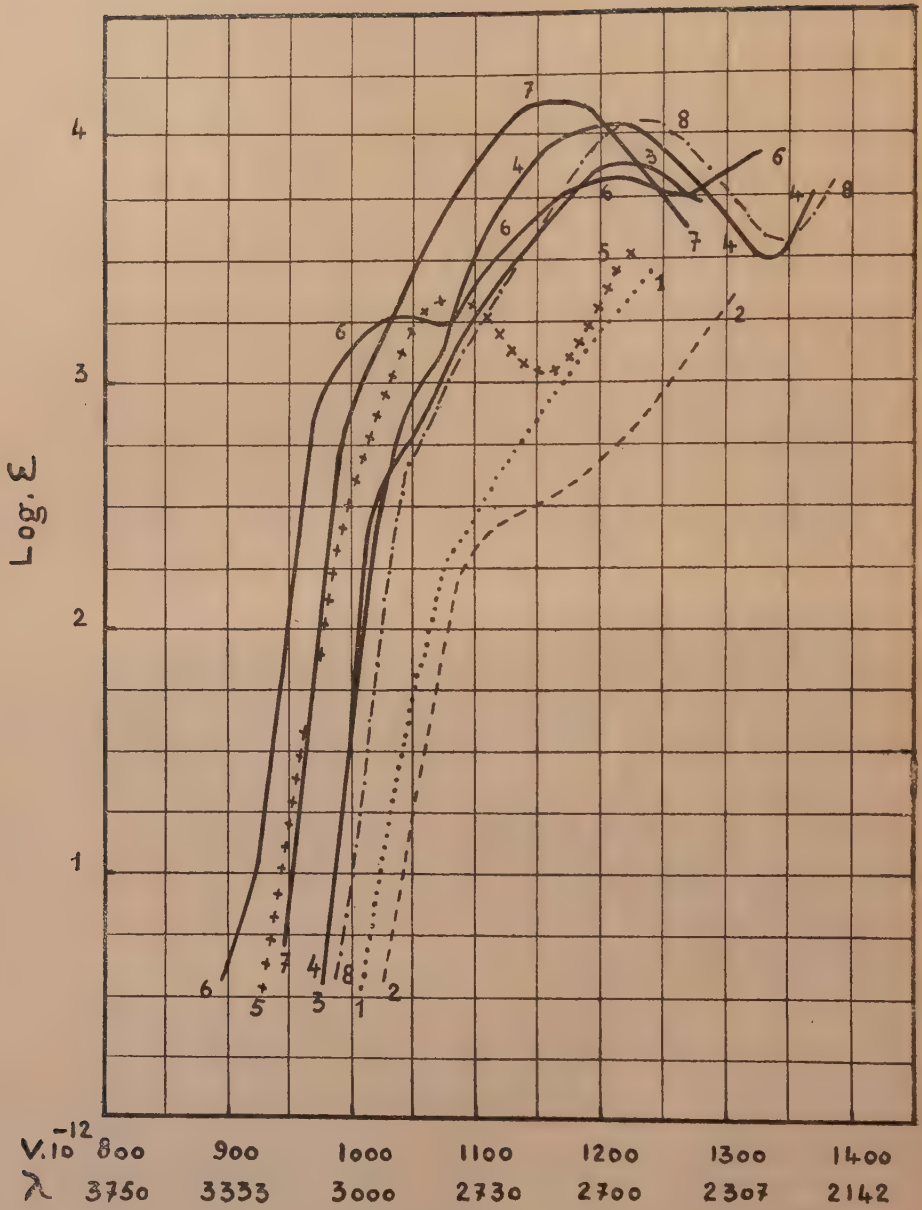


Fig. II

83° se trouve située plus près du visible et possède une intensité plus grande que l'isomère fondant à 48°, la forme des bandes étant sensiblement la même, en accord avec les constatations déjà faites sur la différence de couleur des stéréoisomères.

III. ABSORPTION DES DÉRIVÉS DES OXIMES.

Les oximes O-benzylées des substances suivantes ont été étudiées : méthylbenzaldéhydes (*o*, *m* et *p*), méthoxybenzaldéhydes (*o*, *m* et *p*), méthylpropiophénones (*o*, *m* et *p*), et méthoxypropiophénones (*o*, *m* et *p*).

La figure III contient les courbes des oximes O-benzylées de l'*o*-méthylbenzaldéhyde (courbe 1), du *m*-méthylbenzaldéhyde (courbe 2), de *p*-méthylbenzaldéhyde (courbe 3), de l'*o*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 4), du *m*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 5) et du *p*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 6).

La figure IV contient les courbes d'absorption des oximes O-benzylées de l'*o*-méthylpropiophénone (courbe 1), du *m*-méthylpropiophénone (courbe 2), du *p*-méthylpropiophénone (courbe 3), de l'*o*-méthoxypropiophénone (courbe 4), du *m*-méthoxypropiophénone (courbe 5), du *p*-méthoxypropiophénone (courbe 6) et de la propiophénone (courbe 7).

L'étude spectrale de ces dérivés O-benzylés des oximes montre que la substitution de l'H du OH du groupe $= C = N.OH$ par le radical benzyle est accompagnée d'un faible déplacement des bandes d'absorption vers le visible et d'une légère augmentation du coefficient d'absorption sans que la forme des courbes d'absorption soit changée [1].

Si l'alcoylation à l'oxygène des oximes ne provoque qu'un faible effet bathochrome, par contre, on observe une variation d'absorption importante quand on passe des oximes à leurs dérivés N substitués ce qui correspond à un changement de structure de la fonction oxime. Ces résultats sont en accord avec les formules par lesquelles on représente actuellement les N-alcoyloximes.

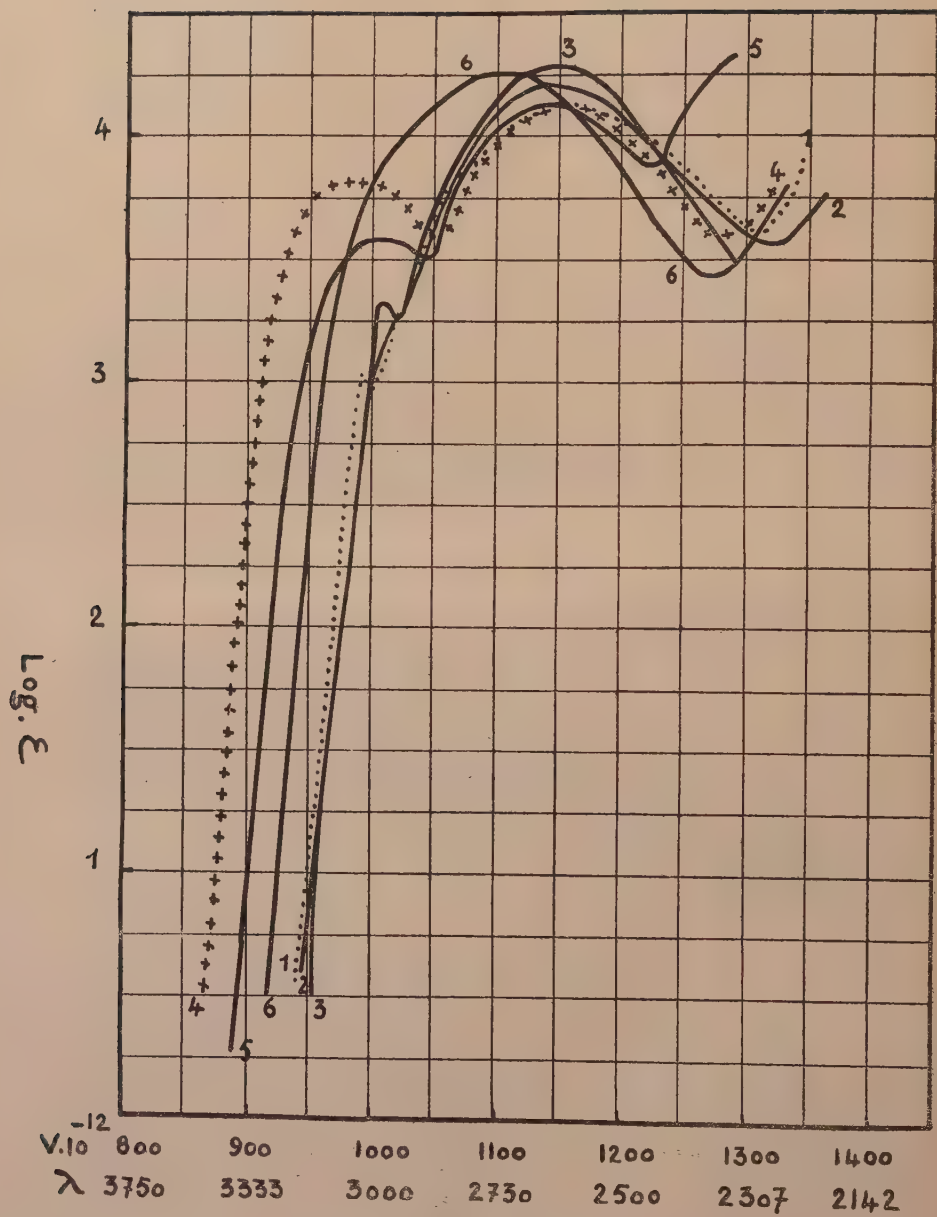
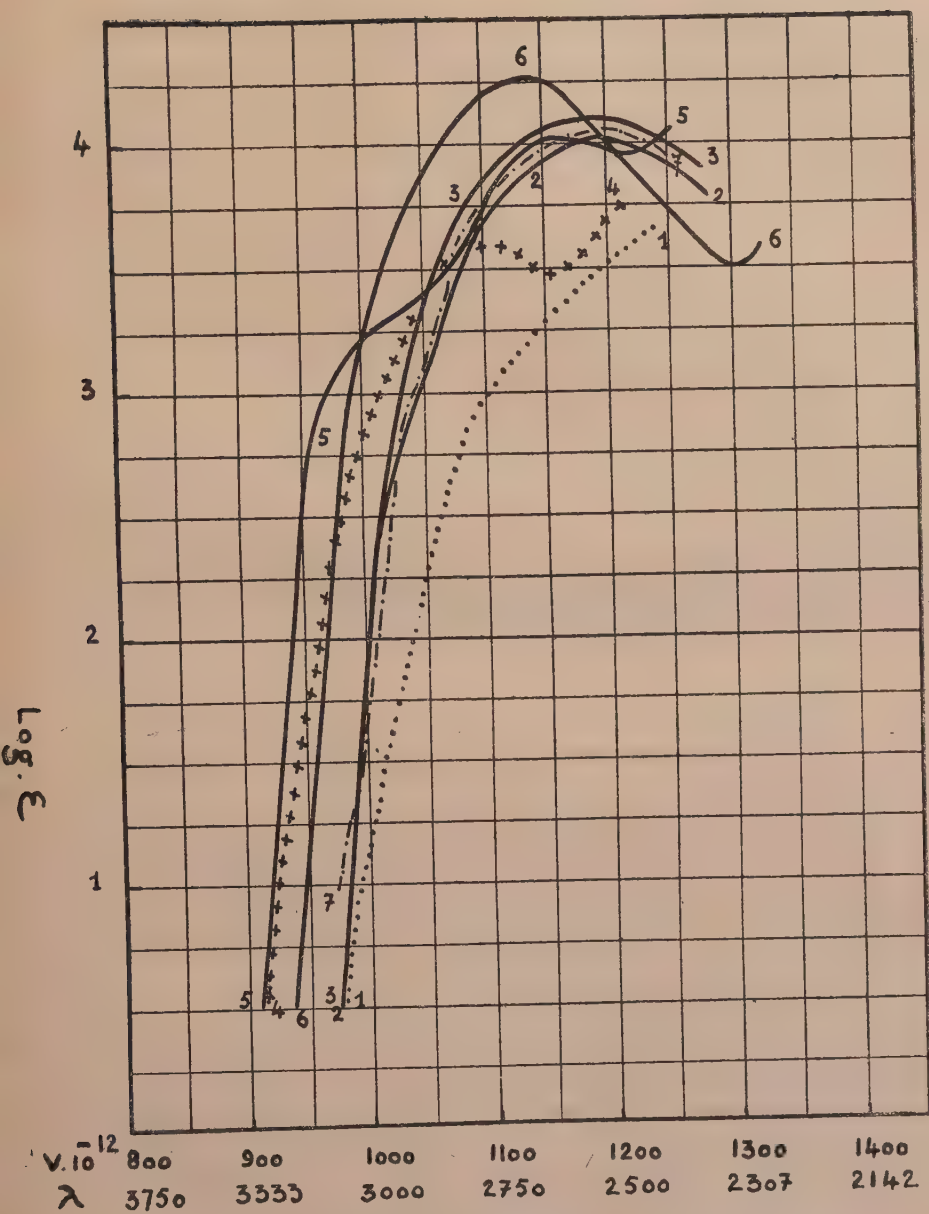


Fig. III



La figure V contient les courbes d'absorption des oximes N-benzylées de l'o-méthylbenzaldéhyde (courbe 1), du p-méthylbenzaldéhyde (courbe 2), de l'o-méthoxybenzaldéhyde (courbe 3), du m-méthoxybenzaldéhyde (courbe 4), du p-méthoxybenzaldéhyde (courbe 5) et du benzaldéhyde (courbe 6).

Si l'on compare les courbes d'absorption des arylaldoximes N-benzylées qui se trouvent tracées dans la figure V on voit que les effets spectraux de la substitution de l'H en diverses positions sur le noyau benzénique, par CH_3 ou CH_3O , sont les mêmes que dans le cas des oximes et de leurs dérivés O-benzylés.

Enfin, en ce qui concerne les spectres d'absorption des benzaldoximes N alcoylées du type général $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH} = \text{N}.\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{C}_6\text{H}_4.\text{R}$ (p) (où $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}$) prove-

||
O

nant de l'oxydation des dialcoylhydroxylamines de la forme $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{N}(\text{OH}).\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{C}_6\text{H}_4.\text{R}$ (p) qui sont tracés sur la figure VI, on observe que ces spectres sont semblables à celui de la benzaldoxime N-benzylée, avec un faible déplacement vers le visible de la courbe d'absorption de la N-[α -(p-méthoxyphényl)-propyl]-benzaldoxime.

2° Absorption des semicarbazones.

Les semicarbazones des substances suivantes ont été étudiées : méthylbenzaldéhydes (o, m et p), méthoxybenzaldéhydes (o, m et p), méthylpropiophénones (o, m et p) et méthoxypropiophénones (o, m et p).

L'étude spectrale des semicarbazones des aldéhydes et des cétones aromatiques entreprise dans le même esprit que celle des oximes des mêmes corps carbonylés, a montré que les faits constatés dans le cas des oximes se retrouvent également dans les semicarbazones.

Sur la figure VII se trouvent tracées les courbes des semicarbazones de l'o-méthylbenzaldéhyde (courbe 1), du m-méthylbenzaldéhyde (courbe 2), du p-méthylbenzal-

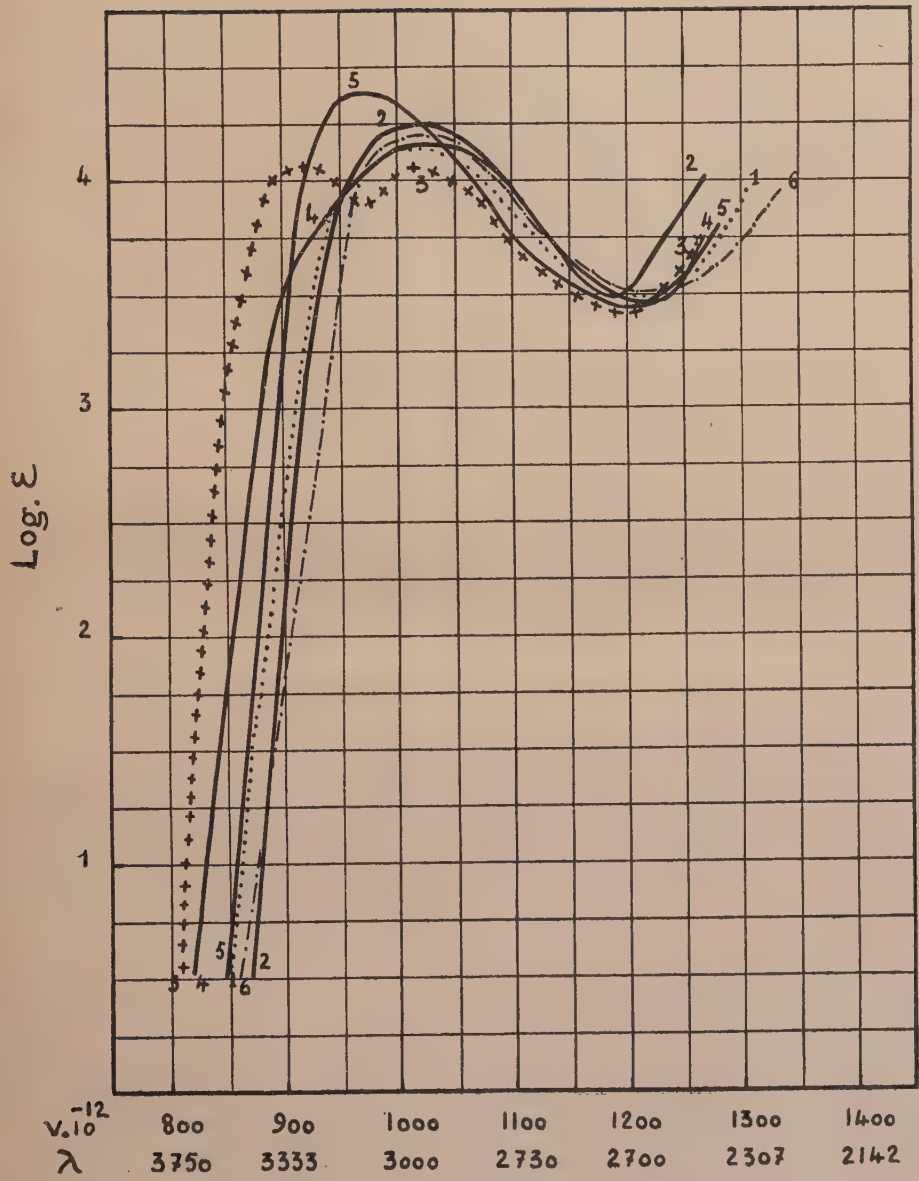


Fig. V

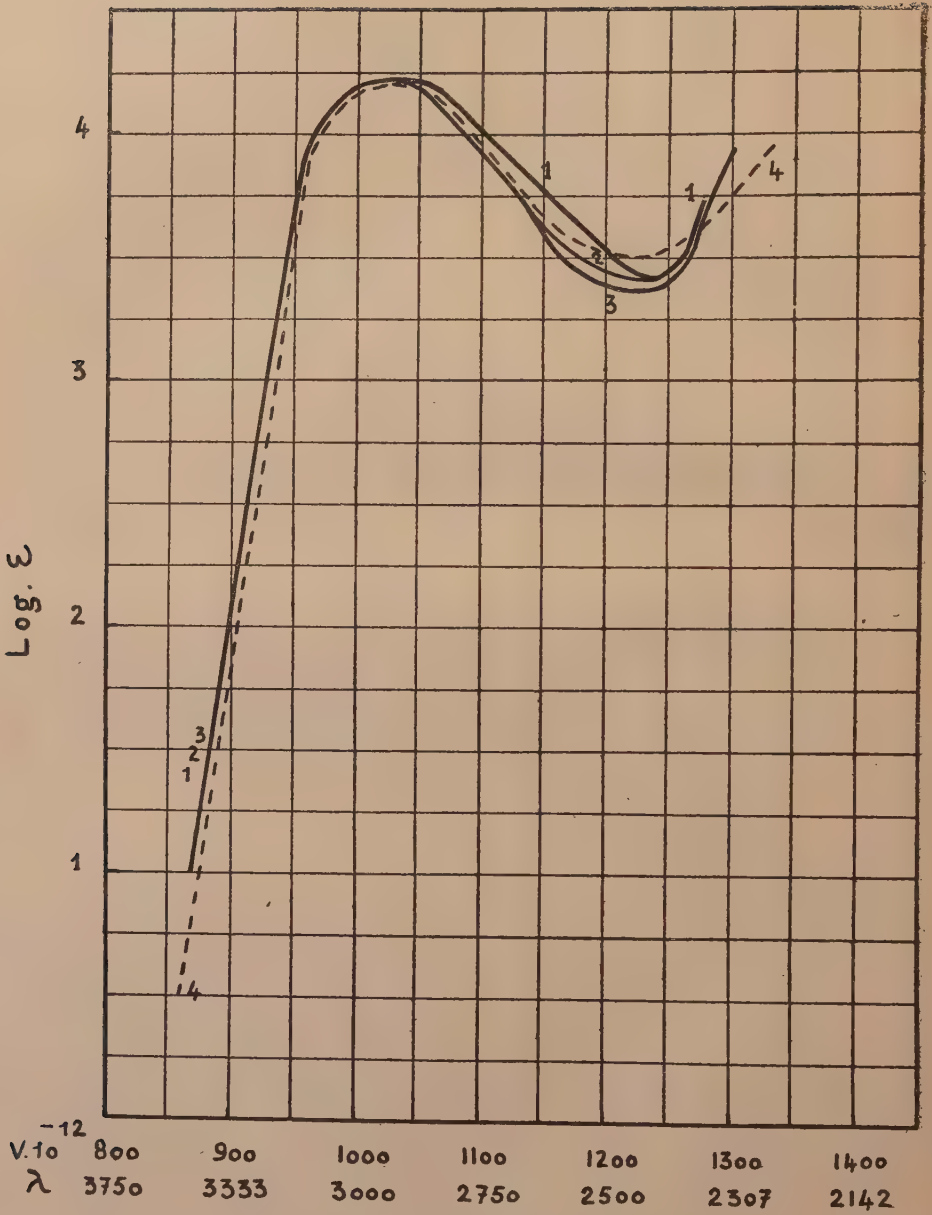


Fig. VI

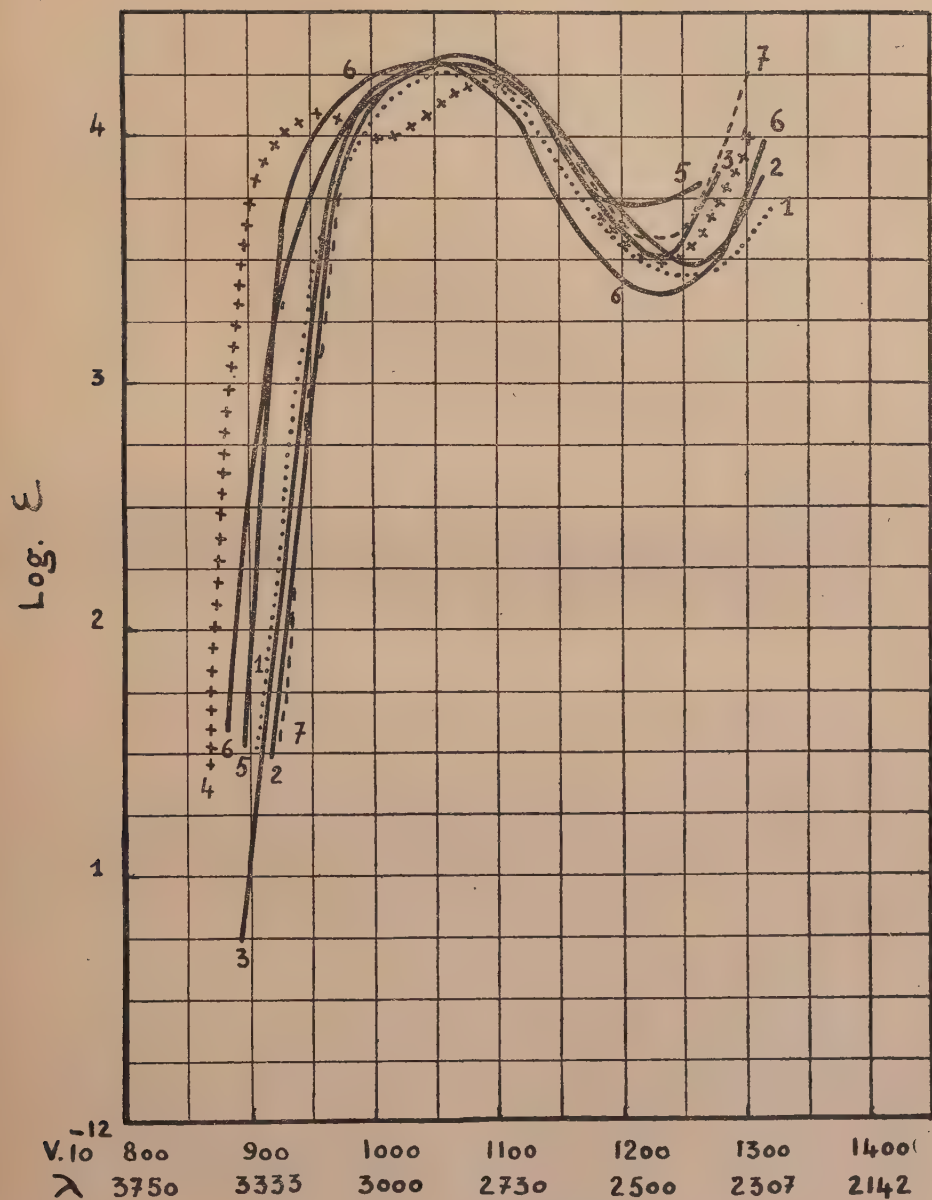


Fig. VII

déhyde (courbe 3), de l'o-méthoxybenzaldéhyde (courbe 4), du m-méthoxybenzaldéhyde (courbe 5), du p-méthoxybenzaldéhyde (courbe 6) et du benzaldéhyde (courbe 7).

La figure VIII contient les courbes des semicarbazones de l'o-méthylpropiophénone (courbe 1), de la m-méthylpropiophénone (courbe 2), de la p-méthylpropiophénone (courbe 3), de l'o-méthoxypropiophénone (courbe 4), de la m-méthoxypropiophénone (courbe 5), de la p-méthoxypropiophénone (courbe 6) et de la propiophénone (courbe 7).

La comparaison des courbes d'absorption de ces semicarbazones nous conduit aux constatations suivantes :

1° Les spectres de tous ces produits sont en accord avec la structure qui leur est attribuée.

2° La substitution d'un H en différentes positions sur le noyau benzénique par un CH_3 ou CH_3O est accompagnée d'un effet bathochrome plus grand pour le CH_3O que pour le CH_3 . Toutefois, le remplacement d'un H en position ortho sur le noyau de la semicarbazone de la propiophénone par un CH_3 ou CH_3O , se traduit, en dehors d'un élargissement de la bande la plus proche du visible, par un effet hypsochrome plus grand pour le CH_3 que pour le CH_3O .

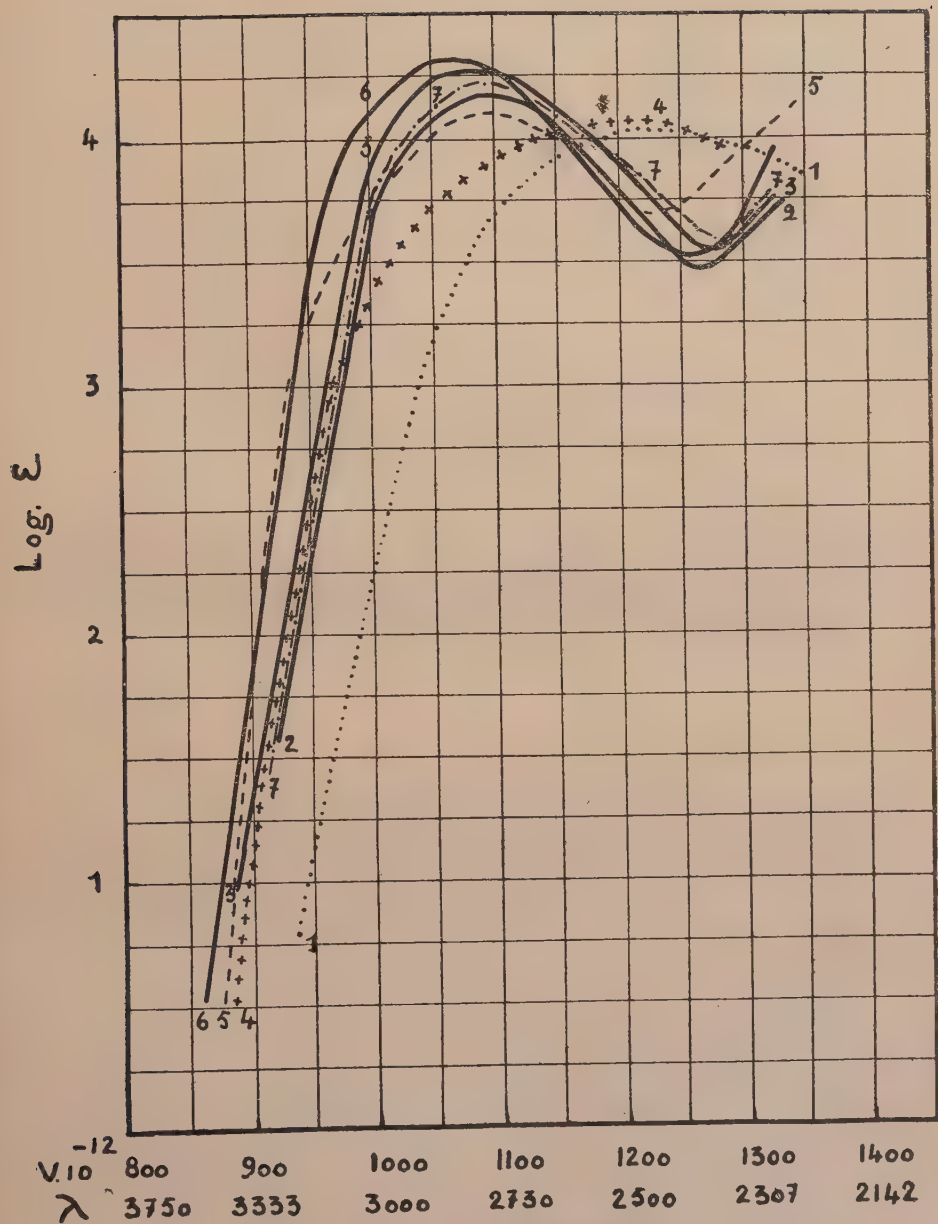
3° Le remplacement de l'hydrogène du carbone du groupe — HC = N — des aldéhyde-semicarbazones par un alcoyle est toujours accompagné d'un effet hypsochrome, comme dans le cas des oximes.

Il est à remarquer qu'une semicarbazone est plus absorbante que l'oxime dérivée du même corps carbonylé, en conformité avec le fait signalé par M^{me} Ramart-Lucas et M^{me} Grumez que la couleur limite de la fonction semicarbazone se trouve située plus près du visible que celle de la fonction oxime.

3° Absorption des phénylhydrazones



Afin de connaître comment varie l'absorption de la benzaldéhyde-phénylhydrazone, lorsqu'on substitue un H



en différentes positions sur le noyau benzénique par un CH_3 ou CH_3O , j'ai mesuré le spectre d'absorption des phénylhydrazones en solution alcoolique :

1 de l'o-méthylbenzaldéhyde	(fig. IX, courbe 1)
2 du m- —	(fig. IX, courbe 2)
3 du p- —	(fig. IX, courbe 3)
4 de l'o-méthoxybenzaldéhyde	(fig. IX, courbe 4)
5 du m- —	(fig. IX, courbe 5)
6 du p- —	(fig. IX, courbe 6)

De la comparaison de ces courbes d'absorption et de la courbe de la benzaldéhyde-phénylhydrazone (courbe 7, fig. IX) entre elles, on peut constater que, dans le cas où la substitution se fait en ortho, l'effet bathochrome produit par le groupe CH_3O est plus important que celui qui est produit par le CH_3 .

Il est à noter qu'une phénylhydrazone est plus absorbante que la semicarbazone dérivée du même corps carbonylé en accord avec le fait que la couleur limite de la fonction phénylhydrazone est plus près du visible que celle de la semicarbazone.

4° Absorption de N-benzyl-arylaldimines



Afin d'étudier l'influence au point de vue d'absorption de la substitution de l'H lié à l'azote du groupe $= \text{C} = \text{NH}$ par un OH ou NH_2 , je devais préparer à l'état optiquement pur les imines des corps carbonylés étudiés précédemment. Mais l'obtention de ces imines à l'état optiquement pur étant difficile, j'ai dû les remplacer par leurs dérivés benzylés plus stables et plus faciles à purifier.

J'ai mesuré l'absorption des N-benzyl-imines du p-méthylbenzaldéhyde (fig. X, courbe 3) et du p-méthoxybenzaldéhyde (fig. X, courbe 4). En comparant ces courbes avec celles des oximes du p-méthylbenzaldéhyde (fig. X, courbe 1) et du p-méthoxybenzaldéhyde (fig. X, courbe 2)

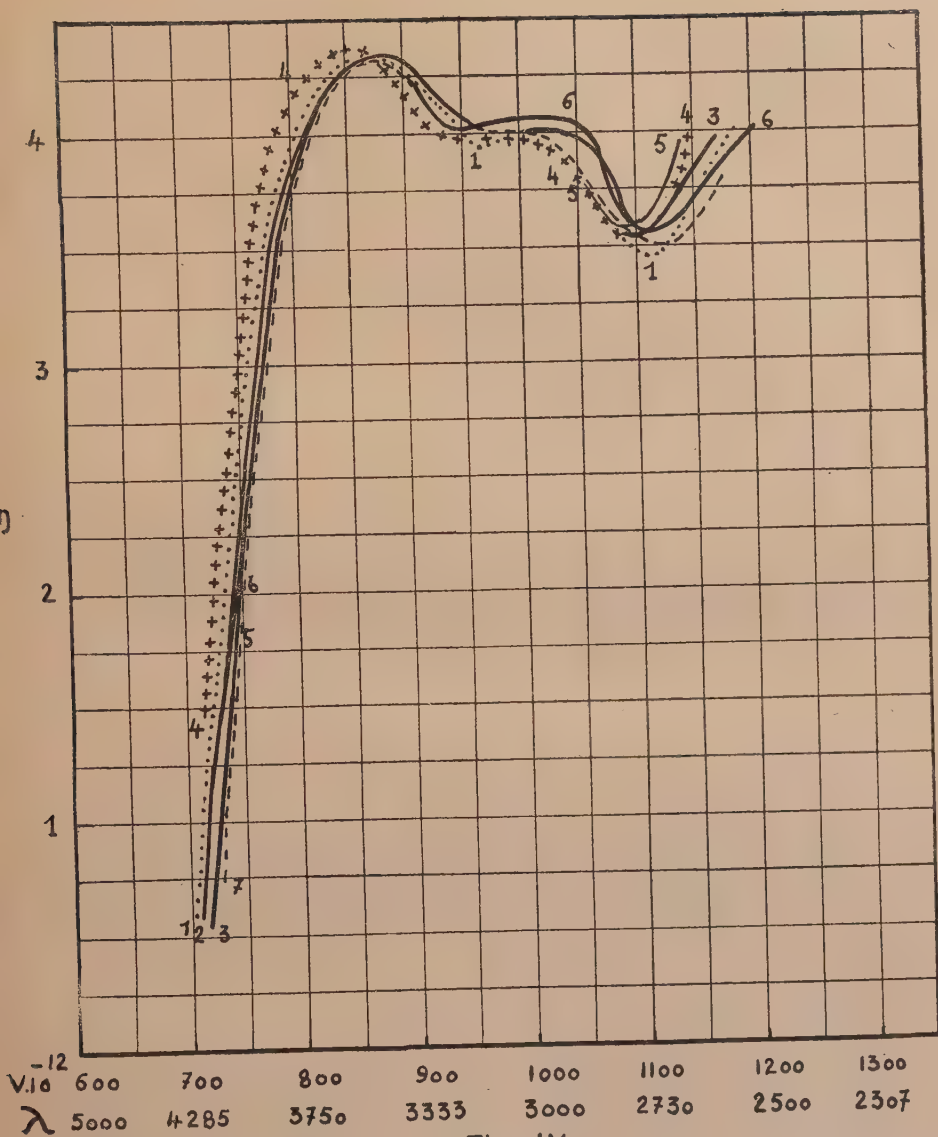


Fig. IX

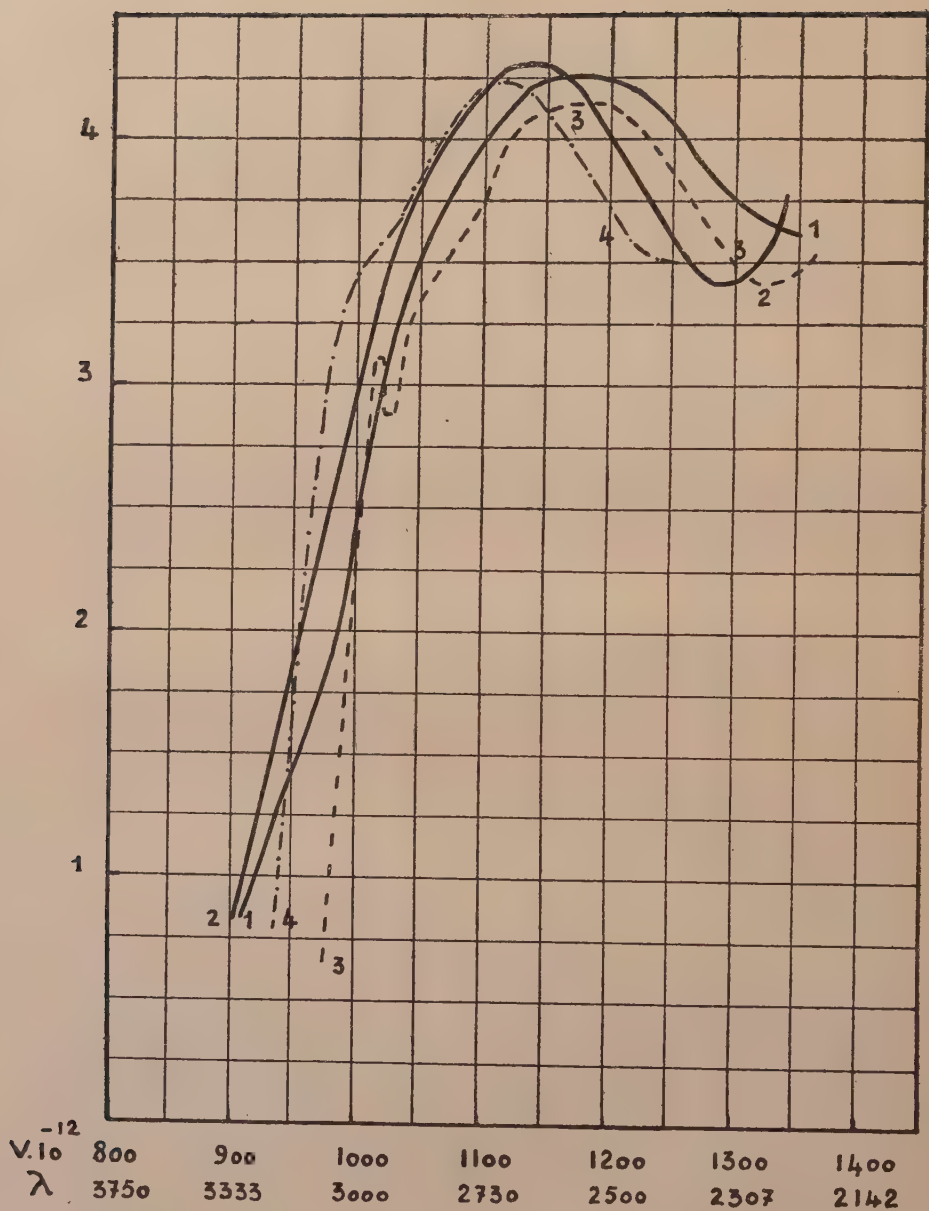


Fig. X

on constate que les oximes et les N-benzyl-imines d'un même aldéhyde, absorbent dans la même région spectrale et la forme de leurs courbes présente une certaine analogie.

B. — Stéréomutations photochimiques des oximes et de leurs dérivés.

On a depuis longtemps utilisé les rayons ultraviolets pour provoquer la stéréomutation des oximes (Störmer, Ciusa, Martynoff, etc...).

Afin d'étudier en ce sens le comportement des oximes et de leurs dérivés précédemment décrits, j'ai irradié tous ces produits selon la technique suivante : Une solution alcoolique saturée à 30° du produit, contenue dans un tube à quartz, est exposée pendant 5 à 15 jours à la lumière totale d'une lampe à vapeur de mercure, système Georges, alimentée par un courant continu de 115 volts. On place le tube de quartz à une distance d'au moins 60 cm. de la source lumineuse, afin d'éviter tout échauffement excessif de la substance. L'irradiation terminée, on traite le contenu du tube, comme à l'ordinaire, en évitant de chauffer au-dessus de 30°-40° au cours de différents traitements chimiques.

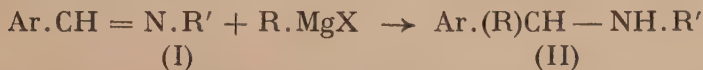
L'irradiation des oximes a été le plus souvent accompagnée de décomposition et de résinification plus ou moins importantes. Dans le cas de N-benzyl-arylaldoximes (très sensibles à la chaleur) la résinification et la décomposition sont totales.

L'unique cas où j'ai pu obtenir un résultat positif est celui de l'o-méthylpropiophénone-oxime. En effet, l'irradiation des deux formes (P. F. 83°, P. F. 48°) de cette oxime effectuée dans les mêmes conditions, fournit le même mélange de deux stéréoisomères, ce qui montre que cette stéréomutation est réversible.

TROISIÈME PARTIE

Action des organomagnésiens mixtes sur quelques dérivés azotés des aldéhydes aromatiques.

En vue de généraliser la réaction qui a permis dans quelques cas de préparer des composés de formule (II) en traitant des combinaisons ayant la structure (I) par les organomagnésiens mixtes :



(où $\text{R}' = \text{Ar}, \text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5, \text{NH.CO.NH}_2, \text{NH.C}_6\text{H}_5, \text{OH},$
 $\text{O.alcoyle}; \text{NR}' = \text{N}(\text{: O}).\text{C}_6\text{H}_5, \text{N}(\text{: O}).\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5)$)

j'ai étudié l'action du réactif de Grignard sur les corps azotés contenant ce même groupe et plus particulièrement sur la phénylhydrazone, la benzyl-imine et la N-benzyl-oxime de quelques arylaldéhydes.

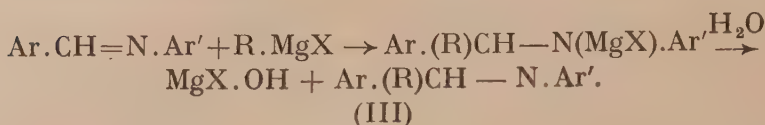
Une telle fixation des magnésiens sur le groupe : $\text{C} = \text{N}$. conduisant à des combinaisons de structure (II) n'avait été observée que dans le cas des bases de Schiff ($\text{Ar.CH} = \text{N.Ar}'$) et des oximes N substituées.

Je résumerai les travaux faits jusqu'ici en ce sens :

1. ($\text{R}' = \text{Ar}$). *Bases de Schiff*.

L'étude de l'action des organomagnésiens mixtes sur des molécules contenant un groupe de la forme $\text{C} = \text{N}$

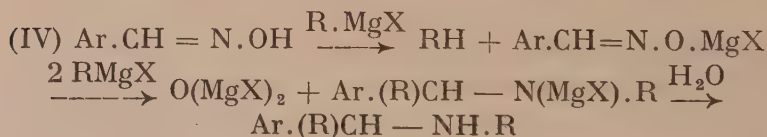
fut commencée par M. Busch. Ce savant [9] et ses collaborateurs ont étudié l'action des magnésiens d'abord sur la benzylidène-aniline, puis sur d'autres bases de Schiff. Ils ont montré que la réaction s'effectue selon le schéma :



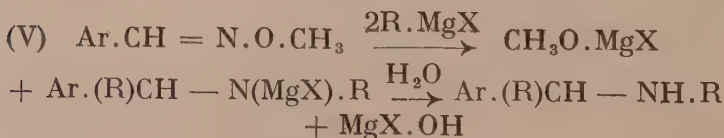
et conduit régulièrement à des arylamines secondaires de formule générale $\text{Ar}' \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{R}) \cdot \text{Ar}$.

2. ($\text{R}' = \text{OH}$ et $\text{O} \cdot \text{Alc.}$). *Oximes et oximes O substituées.*

Busch et Hobein [9] ont étudié également l'action des magnésiens sur les oximes et leurs O dérivés. Mais la réaction qui s'effectue avec un mauvais rendement ne se limite pas à une simple addition du magnésien sur la double liaison $\text{C} = \text{N}$. Il y a en même temps une substitution du groupe hydroxyle (ou méthoxyle) par l'alcoyle R du magnésien $\text{R} \cdot \text{MgX}$. Cette réaction qui aboutit à des amines secondaires et non pas à des hydroxylamines est résumée par le schéma (IV)

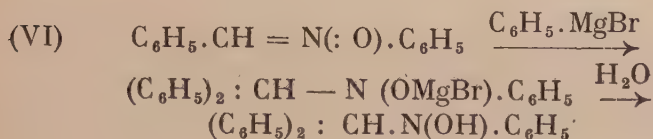


dans le cas des oximes et par le schéma (V) dans le cas des oximes O substituées.



3. ($\text{NR}' = \text{N}(\text{: O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ et $\text{N}(\text{: O}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$).
N-phényl-et N-benzyl-benzaldoxime.

Angeli [10] et ses collaborateurs considèrent la N-phényl-benzaldoxime comme ayant la formule $C_6H_5.CH = N(:O).C_6H_5$, son action sur $C_6H_5.MgBr$ ayant lieu suivant :



4. ($R' = NH.C_6H_5$).

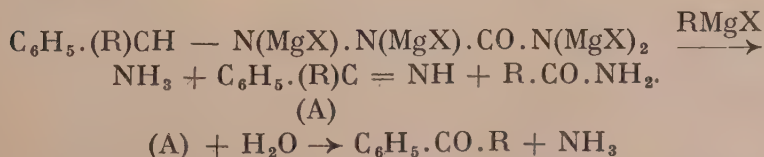
Phénylhydrazones des aldéhydes aromatiques.

Busch et Rink [9] ont étudié l'action du $CH_3.MgI$ sur la phénylhydrazone du benzaldéhyde, mais ils n'ont pas pu obtenir l'alcoylphénylhydrazine sym. correspondante. Une variation pourtant des conditions opératoires rend possible l'obtention de ces alcoylphénylhydrazines sym. comme on verra dans le chapitre III où sera discuté le schéma de la réaction.

5. ($R' = NH.CO.NH_2$).

Semicarbazones des aldéhydes aromatiques.

M^{lle} Biquard [11] en traitant la semicarbazone du benzaldéhyde par les organomagnésiens mixtes a montré qu'il y a fixation du magnésien sur le groupe $C = N$ de la semicarbazone et que la semicarbazide ainsi formée, étant instable, se disloque en cétone, ammoniac et amide suivant le schéma :



En résumé, au point de vue de la synthèse organique, seules les réactions 1, 3 et 4 présentent un intérêt pratique. C'est là une des raisons pour lesquelles j'ai étudié l'action du réactif de Grignard sur ces trois classes de corps azotés.

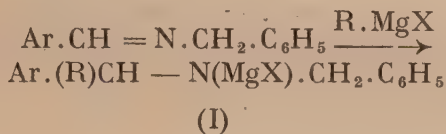
De plus, cette étude devait permettre de préciser certaines relations entre le comportement chimique des corps des séries 1 et 3.

Avec les aldimines N substituées j'ai obtenu des amines secondaires de la forme $\text{Ar} \cdot (\text{R})\text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{R}'$, avec les N-benzyl-arylaldoximes des hydroxylamines du type $\text{Ar} \cdot (\text{R})\text{CH} \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{R}'$ [34'] et avec les phénylhydrazones des alcoylphénylhydrazines de la forme $\text{Ar} \cdot (\text{R})\text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ [35]. Ces réactions qui s'effectuent avec d'excellents rendements feront l'objet respectivement des chapitres I, II et III de cette partie III.

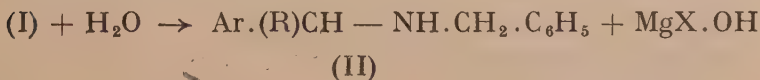
CHAPITRE PREMIER

Action des organomagnésiens mixtes sur les N-benzyl-arylaldimines.

Les organomagnésiens se fixent sur les aldimines N substituées suivant le schéma :



par hydrolyse le complexe (I) formé donne une amine selon :



La réaction fournit ainsi avec d'excellents rendements des amines secondaires du type (II).

MODE OPÉRATOIRE. — A une solution étherée de 3 mol. de $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$, préparée suivant la méthode habituelle, on ajoute une solution étherée d'1 mol. de N-benzyl-arylaldimine. Après un long chauffage (10-14 heures), on décompose le complexe par un mélange de glace et de chlorure d'ammonium.

De l'extrait étheré on sépare les produits basiques au moyen d'une solution diluée de ClH ou NO_3H . L'amine secondaire, qui précipite sous forme de sel, est régénérée en traitant ce sel, purifié comme à l'ordinaire, par une solution alcaline. A côté de cette amine, qui constitue le pro-

duit principal de la réaction, on trouve dans la fraction basique un peu de benzylamine provenant de la décomposition de la matière première.

La fraction non basique de la réaction est constituée, principalement, d'un peu de matière première qui n'a pas réagi et d'une petite quantité d'aldéhyde provenant de l'hydrolyse de cette matière première. La proportion des produits non basiques est insignifiante par rapport à celle des produits basiques.

1^o Benzyl-[α -phényl-propyl]-amine



Cette amine, qui a été préparée par condensation de la N-benzyl-benzaldimine fraîchement distillée et du $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$, bout à 135° sous une pression inférieure à 1 mm. C'est un liquide mobile, incolore, presque inodore.

37 gr. de la N-benzyl-benzaldimine ont donné 30 gr. de benzyl-[α -phényl-propyl]-amine. Le reste de la fraction basique est constitué par :

1. De la benzylamine (1/2 gr. environ) provenant de l'hydrolyse de la matière première qui n'a pas réagi. Cette base a été identifiée par son dérivé acétylé (P. F. 61°) et son dérivé benzoylé (P. F. 105°).

2. Des produits huileux, épais, jaunes rougeâtres distillant sans palier de 150° à 260° sous une pression inférieure à 1 mm. (8 gr. environ). Je n'ai pas pu isoler de ce mélange un produit défini. Il est probable que cette partie contient des produits de condensation de la matière première, de la N-benzyl-[α -phényl-propyl]-amine et de son produit d'oxydation.

La fraction neutre (2 gr. environ) est constituée par du benzaldéhyde (semicarbazone P. F. 230° , phénylhydrazone P. F. 156°), provenant de l'hydrolyse d'un peu de matière première qui n'a pas réagi, et par de la matière première identifiée par ses produits d'hydrolyse (benzylamine et benzaldéhyde),

L'odeur cétonique que présente la fraction neutre est

due probablement à une hydrolyse du produit d'oxydation de la benzyl-[α -phényl-propyl]-amine.

ANALYSE. — I. Subst. : 0,2005 ; CO_2 , O, 6236 ; H_2O , 0,1540 ; II. Subst. : 0,2375 ; N, 13,1 cm^3 à 19° , 742,1 mm. Trouvé % : C, 84,82 ; H, 8,53 ; N, 6,25. Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}$: C, 85,33 ; H, 8,44 ; N, 6,22.

Chlorhydrate ($\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N} \cdot \text{ClH}$). — On l'obtient par action d'un courant de ClH sec sur une solution étherée de la base. On peut le préparer également, en traitant la base par ClH dilué. On réprecipite le chlorhydrate de cette solution par addition de ClH conc. Il est soluble dans l'alcool. Il fond vers 168° .

ANALYSE. — I. Subst. : 0,2601 ; N, 12,6 cm^3 à $19^\circ,5$, 744,1 mm. II. Subst. : 0,2841 ; ClAg, 0,1539. Trouvé % : N, 5,52 ; Cl, 13,41. Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{NCl}$: N, 5,35 ; Cl, 13,58.

Nitrate ($\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N} \cdot \text{NO}_3\text{H}$). — Il se prépare en traitant la base par l'acide nitrique dilué (5 %). Il est peu soluble dans l'eau froide et soluble dans l'alcool. Recristallisé dans une solution aqueuse additionnée d'un peu de NO_3H , il se présente sous forme d'aiguilles brillantes fondant à 146° .

ANALYSE. — Subst. : 0,1500 ; N, 13 cm^3 à 27° , 749,5 mm. Trouvé % : N, 9,72. Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$: N, 9,72.

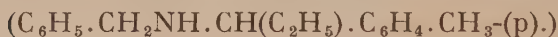
Sulfate ($(\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N})_2\text{SO}_4\text{H}_2$). — Ce sel précipite par refroidissement de la solution chaude et concentrée de la base dans SO_4H_2 dilué. Il se présente sous forme d'aiguilles incolores fondant à 188° . Il jaunit au cours de la dessiccation. Comme les autres sels de la benzyl-[α -phényl-propyl]-amine, le sulfate subit une hydrolyse partielle en base et acide.

ANALYSE. — I. Subst. : 0,2761 ; N, 12,5 cm^3 à 20° , 743,4 mm. II. Subst. : 0,3219 ; SO_4Ba , 0,1355. Trouvé % : N, 5,16 ; SO_4H_2 , 17,68. Calculé pour $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$: N, 5,10 ; SO_4H_2 , 17,88.

Phénylurée ($C_{16}H_{19}N.CO : N.C_6H_5$). — La base additionnée d'un excès d'isocyanate de phényle, est chauffée au bain-marie pendant une heure. Le produit visqueux de la réaction est dissous dans l'éther. De la solution étherée, la phénylurée est précipitée par addition d'éther de pétrole sous forme de petites aiguilles brillantes. Elle est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, insoluble dans l'éther de pétrole. Cristallisée dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, elle fond à 89° .

ANALYSE. — Subst. : 0,1701 ; N, $12,3\text{ cm}^3$ à 21° , 751 mm. Trouvé % : N, 8,29. Calculé pour $C_{23}H_{24}ON_2$: N, 8,14. Cryoscopie. — Subst. : 0,3028 ; Benzène 27,01 ; Δt° , $0,16^{\circ}$. Trouvé : P. M. 359. Calculé pour $C_{23}H_{24}ON_2$: P. M. 344.

2^o Benzyl- $[\alpha$ -(p-méthyl-phényl)-propyl]-amine.



Cette amine, obtenue par action du $C_2H_5.MgBr$. sur la N-benzyl-p-méthylbenzaldimine par le procédé général décrit précédemment, est un liquide incolore, mobile, distillant à 143° sous une pression inférieure à 1 mm.

28 gr. de N-benzyl-p-méthylbenzaldimine fournissent 24 gr. d'amine.

Les produits secondaires de cette réaction sont de la même nature que ceux mentionnés dans la préparation de la benzyl- $[\alpha$ -phényl-propyl]-amine. C'est ainsi qu'on trouve à côté de la matière première qui n'a pas réagi, ses produits d'hydrolyse (benzylamine, p-méthylbenzaldéhyde identifiés comme d'habitude).

ANALYSE. — I. Subst. : 0,1755 ; CO_2 0,5484 ; H_2O , 0,1391. II. Subst. : 0,2412 ; N, $12,6\text{ cm}^3$ à 18° , 743,1 mm. Trouvé % : C, 85,22 ; H, 8,80 ; N, 5,99. Calculé pour $C_{17}H_{21}N$: C, 85,35 ; H, 8,78 ; N, 5,85.

Chlorhydrate ($C_{17}H_{21}N.ClH$). — On prépare ce chlorhydrate par la méthode habituelle en faisant passer un courant de ClH sec dans une solution étherée de la base.

C'est une poudre microcristalline soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther et peu soluble dans ClH dilué à froid. Il fond vers 204° .

ANALYSE. — Subst. : 0,2792 ; N, 12,6 cm^3 à 20° , 756,2 mm. Trouvé % : N, 5,23. Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NCl}$: N, 5,08.

Phénylurée ($\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N} \cdot \text{CONC}_6\text{H}_5$). — Préparée comme la phénylurée de son homologue inférieur et recristallisée dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, elle se présente sous forme de petites aiguilles incolores fondant à 100° .

ANALYSE. — Subst. : 0,1796. N, 12,2 cm^3 à 19° , 753,2 mm. Trouvé % : N, 7,87. Calculé pour $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{ON}_2$: N, 7,82.

3 $^{\circ}$ Benzyl- [α -(p-méthoxyphényl)-propyl]-amine.

($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ -(p).)

Le traitement habituel de 28 gr. de la p-méthoxybenzalimine N-benzylée par le bromure d'éthylmagnésium fournit 20 gr. de benzyl -[α -(p-méthoxyphényl)-propyl]-amine. Cette amine est un liquide incolore, mobile, distillant à 175° - 177° sous une pression inférieure à 1 mm.

Comme produits secondaires de cette réaction, on obtient, à côté de la matière première et de ses produits d'hydrolyse (p-méthoxybenzaldehyde et benzylamine), une quantité un peu plus importante que dans les cas précédents (environ 8 gr.) des produits basiques, visqueux, bruns rougeâtres et distillant sans palier de 190° - 280° sous une pression inférieure à 1 mm.

ANALYSE. — I. Subst. : 0,2183 ; CO_2 0,6375 ; H_2O , 0,1628. II. Subst. : 0,2403 ; N, 11,6 cm^3 à 19° , 754,2 mm. Trouvé % : C, 79,64 ; H, 8,28 ; N, 5,60. Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{ON}$: C, 80,00 ; H, 8,23 ; N, 5,49.

Chlorhydrate ($\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{ON} \cdot \text{ClH}$). — Obtenu par la méthode habituelle et cristallisé dans un mélange d'alcool absolu

et d'éther, il se présente sous forme d'une poudre micro-cristalline fondant vers 191° . Il est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther et peu soluble dans le ClH dilué à froid.

ANALYSE. — I. Subst. : 0,2804 ; N, 11,8 cm³ à 19° , 753,5 mm. II. Subst. : 0,2791 ClAg , 0,1350. Trouvé % : N, 4,87 ; Cl, 11,97. Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{ONCl}$: N, 4,80 ; Cl, 12,18.

Nitrate ($\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{ON}$, NO_3H). — Préparé par la méthode utilisée précédemment, et recristallisé dans une solution très diluée d'acide nitrique, il fond à 129° . Les eaux mères de la cristallisation présentent l'odeur de la p-méthoxypropionophénone provenant évidemment de l'oxydation de la base et hydrolyse ultérieure du produit d'oxydation.

ANALYSE. — I. Subst. : 0,1601 ; N, 12,3 cm³ à 19° , 751 mm. Trouvé % : N, 8,88. Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$: N, 8,80.

Sulfate ($(\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{ON})_2\text{SO}_4\text{H}_2$). — La dissolution de la base dans l'acide sulfurique dilué fournit un précipité huileux, jaune, qui se prend en masse après quelque temps. Cristallisé dans une solution très diluée d'acide sulfurique, il se présente sous forme de prismes incolores fondant à 140° .

ANALYSE. — I. Subst. : 0,3005 ; N, 11,9 cm³ à 20° , 754,1 mm. II. Subst. : 0,2863 ; SO_4Ba , 0,1075. Trouvé % : N, 4,57 ; SO_4H_2 , 15,77. Calculé pour $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$: N, 4,60 ; SO_4H_2 , 16,12.

Phénylurée ($\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{ON}.\text{CON}.\text{C}_6\text{H}_5$). — On la prépare, comme à l'ordinaire, en chauffant au bain-marie, pendant une heure, un mélange de la base (1 mol.) et de l'isocyanate de phényle (3 mol.). Cristallisée dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, elle se présente sous forme de petites aiguilles incolores, fondant à 124° .

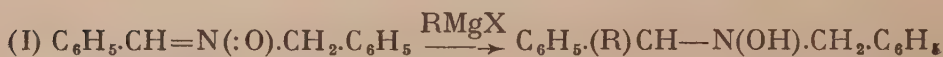
ANALYSE. — Subst. : 0,1703 ; N, 11 cm³ à 19°5,
756,2 mm. Trouvé % : N, 7,50. Calculé pour C₂₄H₂₆O₂N₂ :
N, 7,49. Cryoscopie. — Subst. : 0,3001 ; Benzène, 27,82 ;
 Δt° , 0,14. Trouvé : P. M. 394. Calculé pour C₂₄H₂₆O₂N₂ :
P. M. 374.

CHAPITRE II

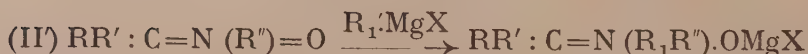
Action des organomagnésiens sur les N-benzyl-arylaldoximes.

GÉNÉRALITÉS.

Angeli et ses collaborateurs ont admis (voir p. 55) que les oximes N-alcoylées possèdent la forme « nitrone », et que le réactif de Grignard agit sur ces composés selon le schéma :



En ce qui concerne la valeur de cette hypothèse, il me semble intéressant de rappeler que l'activité de la double liaison du groupe $\text{N}=\text{O}$ vis-à-vis du réactif de Grignard est plus grande que celle de la double liaison du groupe $\text{C}=\text{N}$. Si l'on admet d'autre part une analogie entre le comportement vis-à-vis du réactif de Grignard des cétènes possédant le groupe $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ et celui des nitrones ayant le groupe $\text{C}=\text{N}=\text{O}$, à la réaction I' des cétènes [36]

$$\begin{array}{c} | \\ \text{doit correspondre la réaction II' des nitrones.} \end{array}$$


Par suite, si la forme « nitrone » était la seule sous laquelle réagissent ces oximes N substituées vis-à-vis des magnésiens,

il devrait se produire dans cette réaction des corps dans lesquels le radical R_1 du complexe R_1MgX serait fixé à l'azote. Or les résultats obtenus par Angeli et ses collaborateurs, ainsi que ceux qui seront exposés dans ce chapitre, ne confirment pas cette hypothèse. Par contre, la forme « iso-oxime » $(C - N)$ explique mieux, me semble-t-il,



le comportement des aldoximes N-alcoylées vis-à-vis des magnésiens.

Etant donné que le comportement spectral de ces aldoximes N substituées correspond, selon M^{me} Ramart-Lucas, à la forme « nitrone », on pourrait admettre ou bien la transformation de la forme « nitrone » en forme « iso-oxime » par la présence des magnésiens, ou bien que ces deux formes coexistent en solution à l'état d'équilibre suivant le schéma :

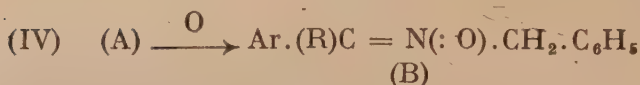
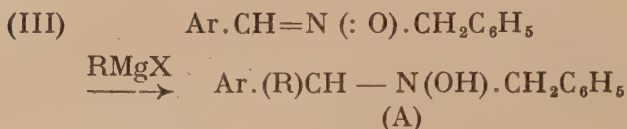


C'est en admettant cette hypothèse que je continuerai à me servir de la forme « nitrone » dans ce chapitre.

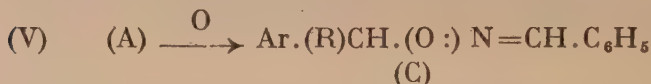
REMARQUE : Les aldoximes N substituées fournissent par double décomposition avec la phénylhydrazine des phénylhydrazones. De plus elles ne présentent pas la réaction de Liebermann. Ces propriétés, ainsi que leur comportement vis-à-vis du réactif de Grignard, indiquent que le groupe NO de la forme « nitrone » est différent du groupe « nitroso » vrai. La structure $C = N \rightarrow O$ des aldoximes N substituées où le N est lié à l'O par une valence semipolaire n'explique pas mieux que les formules ordinaires l'ensemble des propriétés chimiques de ces oximes.

L'étude de l'action des magnésiens sur ces substances avait pour objet à la fois de tenter de préciser leurs structures et d'établir une méthode de préparation des hydroxylamines (A) lesquelles devaient me servir de matières premières pour obtenir des N-benzyl-cétooximes (qui ne peu-

vent être préparées par les méthodes ordinaires que dans quelques cas exceptionnels), ce qui m'aurait permis de faire l'étude spectrale de ces substances. J'ai pensé en effet passer des N-benzyl-aldoximes aux N-benzyl-cétoximes par la série de réactions :



Mais, contrairement à mon attente, à la place du composé cherché (B) c'est l'isomère (C) que l'on obtient selon :

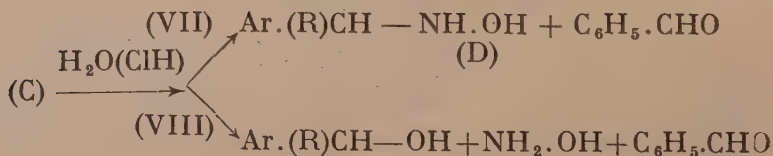


Il se forme ainsi des dérivés N substitués de la benzaldoxime et non pas des N-benzyl-cétoximes. On peut également admettre que l'action de l'oxydant sur la N-alcoylhydroxylamine (A) se fait selon (IV) avec formation des N-benzyl-cétoximes (B) et que ces cétoximes se transposent en dérivés de la benzaldoxime suivant le schéma :



Une transposition identique a été également observée dans la condensation directe de la N-benzylhydroxylamine avec la p-méthoxypropionophénone (p. 25).

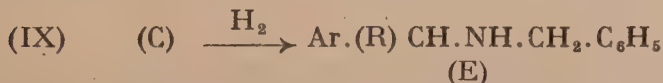
Les corps de la forme (C) sont intéressants à un autre point de vue. On a constaté en effet, en étudiant la structure de ces corps par hydrolyse chlorhydrique, que celle-ci s'effectue suivant les cas selon (VII) ou selon (VIII) :



La réaction (VII) est la réaction normale. La réaction (VIII) par contre peut s'expliquer si l'on admet une isomérisation précédant l'hydrolyse des oximes N substituées en O substituées. Une telle transposition a été déjà mise en évidence par M. Martynoff [15] dans le cas de la N-o-méthoxybenzhydryl-benzaldoxime (et aussi de ses isomères *m* et *p*). En tenant compte de ces résultats, ainsi que de ceux obtenus antérieurement par Alessandri [36'], il semble logique d'admettre que la transposition qui accompagne la réaction (VIII) est due à la présence dans la molécule d'un groupe tel que CH_3O . Par suite de cette transposition on ne peut pas déterminer par hydrolyse chlorhydrique la position du radical R et décider, par conséquent, s'il s'agit des oximes O ou N substituées.

En résumé, si la méthode de Grignard ne nous a pas permis d'atteindre le but proposé qui était d'obtenir des céto-ximes N substituées, elle constitue une méthode élégante pour la préparation des dérivés N substitués de la benzaldoxime, corps intéressants par leurs transformations lors de l'hydrolyse chlorhydrique.

La réduction de ces N-alcoyl-benzaldoximes fournit des amines secondaires (dont la préparation a été exposée dans le chapitre I^{er} de cette partie) suivant le schéma :



Angeli et ses collaborateurs [7] ont pu dans le cas de la N-phényl-benzaldoxime arrêter la réduction au stade de l'anile :



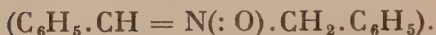
Comme il a été mentionné précédemment (p. 26), j'ai tenté sans succès de réaliser la réaction inverse de (X), espérant ainsi obtenir des N dérivés des aldoximes, ce qui aurait confirmé la formule d'Angeli pour ces dérivés.

En résumé, l'action des organomagnésiens sur les oximes N substituées se fait selon (II) en donnant naissance avec

d'excellents rendements à des hydroxylamines de la forme (A). Ces corps (A) par réduction fournissent des amines secondaires de structure (E) et par oxydation des aldoximes N substituées du type (C). Les aldoximes (C) par hydrolyse chlorhydrique, selon la nature de la molécule, fournissent tantôt l'hydroxylamine accompagnée du benzaldéhyde et des alcools secondaires tantôt des hydroxylamines N substituées du type (D) et du benzaldéhyde.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1° Action du bromure d'éthylmagnésium sur la N-benzyl-benzaldoxime.



A. — PRÉPARATION DE LA N-(A-PHÉNYLPROPYL)- N-BENZYL-HYDROXYLAMINE.



A une solution étherée de 3 mol. de $C_2H_5 \cdot MgBr$ préparée par la méthode habituelle, on ajoute par petites portions 1 mol. de N-benzyl-benzaldoxime. La réaction est vive, accompagnée d'un dégagement de chaleur qui entraîne l'ébullition du solvant (contrairement à ce qui se passe lors de l'addition de la N-benzyl-benzaldimine à la solution du $C_2H_5 \cdot MgBr$). Après avoir chauffé pendant 7 heures, on décompose le complexe magnésien en le versant lentement dans un mélange de glace pilée et de chlorure d'ammonium. On épuise aussitôt la masse à l'éther. L'extrait étheré est additionné de ClH dilué. Le chlorhydrate qui précipite sous forme huileuse se prend en masse après quelque temps. Ce chlorhydrate, recristallisé dans l'alcool absolu et l'éther, est décomposé par une solution alcaline refroidie. L'extrait étheré de cette solution, séché sur du carbonate de potassium et filtré, est concentré par évaporation d'éther. Par addition de l'éther de pétrole à cette solution concentrée, on obtient un précipité qui,

recristallisé dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, se présente sous l'aspect de prismes incolores fondant à 99°. La N-(α -phénylpropyl)-N-benzyl-hydroxylamine ainsi obtenue est soluble dans l'éther, le benzène, le chloroforme, l'acétone, l'alcool, insoluble dans l'éther de pétrole. Le rendement de cette opération est en moyenne de 80 % de la théorie.

La réduction de la base à l'aide du sodium et de l'alcool absolu fournit presque quantitativement la benzyl-(α -phénylpropyl)-amine, identifiée par son nitrate (P. F. 146°) et sa phénylurée (P. F. 89°).

REMARQUE : Il est à noter que la vitesse avec laquelle se fixent les magnésiens sur le groupe C = N est comparable dans le cas des benzylimines et des phénylhydrazones des arylaldéhydes étudiées, alors qu'elle est plus grande pour les N-benzyl-arylaldoximes.

ANALYSE. — I. Subst. : 0,1821 ; CO₂, 0,5290 ; H₂O, 0,1301. II. Subst. : 0,2391 ; N, 12,1 cm³ à 19°, 753,1 mm. Trouvé % : C, 79,22 ; H, 7,93 ; N, 5,85. Calculé pour C₁₆H₁₉ON : C, 79,66 ; H, 7,88 ; N, 5,80.

Cryoscopie. — Subst. : 0,4830 ; benzène, 26,90 ; Δt° , 0,36°. Trouvé : P. M. 255. Calculé pour C₁₆H₁₉ON : P. M. 241.

Chlorhydrate (C₁₆H₁₉ON.ClH). — Préparé par action de ClH sec sur une solution étherée de la base, il se présente sous forme d'aiguilles très fines fondant vers 180°. Il est soluble dans l'alcool, insoluble dans la solution aqueuse conc. de ClH.

ANALYSE. — I. Subst. : 0,2761 ; N, 12 cm³ à 21°, 752,7 mm. II. Subst. : 0,3120 ; ClAg, 0,1596. Trouvé % : N, 4,99 ; Cl, 12,66. Calculé pour C₁₆H₂₀ONCl : N, 5,04 ; Cl, 12,80.

Phénylurée (C₁₆H₁₉ON.OCN.C₆H₅). — A une solution étherée de la base refroidie on ajoute une quantité équimoléculaire d'isocyanate de phényle. La réaction, très

vive, est accompagnée d'un dégagement de chaleur. Un dépôt d'aiguilles fines incolores apparaît aussitôt sur les parois du flacon. Après un contact de plusieurs heures, on essore les cristaux formés et l'on précipite le reste de la phénylurée de sa solution étherée par addition d'éther de pétrole. La phénylurée recristallisée dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole fond à 155°.

ANALYSE. — Subst. : 0,1781 ; N, 12,1 cm³ à 20°, 749,9 mm. Trouvé % : N, 7,81. Calculé pour C₂₃H₂₄O₂N : N, 7,77.

B. — PRÉPARATION DE LA N-(α -PHÉNYLPROPYL)-
BENZALDOXIME



On dissout 10 gr. de la N-(α -phénylpropyl)-N-benzylhydroxylamine dans un peu de chloroforme et l'on ajoute de l'oxyde jaune de mercure par petites portions jusqu'à cessation de son noircissement, en ayant soin d'agiter énergiquement après chaque addition. L'oxydation terminée on filtre et on évapore la plus grande partie du chloroforme. Le produit solide qu'on obtient par addition d'éther, recristallisé dans un mélange de chloroforme et d'éther, se présente sous forme d'aiguilles soyeuses, incolores fondant à 116° (R^t quantitatif). Cette benzaldoxime N substituée est soluble dans le chloroforme, le benzène, l'alcool, l'acétone et insoluble dans l'éther et dans l'éther de pétrole.

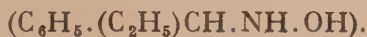
Au lieu de l'oxyde jaune de mercure nous avons également utilisé pour cette oxydation et les oxydations analogues qui seront décrites prochainement l'eau oxygénée et le ferricyanure de potassium.

La réduction de la N-(α -phényl-propyl)-benzaldoxime au moyen du Na et de l'alcool absolu fournit quantitativement la benzyl-(α -phénylpropyl)-amine, identifiée comme il a été dit.

ANALYSE. — I. Subst. : 0,1927 ; CO_2 , 0,5650 ; H_2O , 0,1242. II. Subst. : 0,2408 ; N, 12,3 cm^3 à 19°, 749,3 mm. Trouvé % : C, 79,96 ; H, 7,16 ; N, 5,89. Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON}$: C, 80,33 ; H, 7,11 ; N, 5,85.

Cryoscopie. — Subst. : 0,2812. Benzène, 28,23 ; Δt° , 0,21°. Trouvé : P. M. 242. Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON}$: P. M. 239.

C. — PRÉPARATION DE LA N-(α -PHÉNYLPROPYL)-
HYDROXYLAMINE



On chauffe au bain-marie pendant un quart d'heure 4,9 gr. de la N-(α -phénylpropyl)-benzaldoxime additionnée d'un grand excès de ClH conc. On entraîne par un courant de vapeur d'eau le benzaldéhyde formé (qui a été identifié par sa semicarbazone et sa phénylhydrazone). L'opération terminée, on concentre dans le vide jusqu'à siccité le résidu de l'entraînement qui se prend alors en masse. Le chlorhydrate ainsi obtenu, recristallisé dans un mélange d'alcool absolu et d'éther, est ensuite décomposé soigneusement par une solution alcaline refroidie. L'extrait étheré de cette solution traité comme d'habitude est additionné, après concentration, d'éther de pétrole. Un précipité se forme qui, recristallisé dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, fournit 3 gr. de la N-(α -phénylpropyl)-hydroxylamine. Elle se présente sous forme d'aiguilles soyeuses incolores fondant à 75°.

Cette hydroxylamine réduit la solution cuproalcaline à froid. A ma connaissance, des alcoylhydroxylamines du type $\text{Ar}.(R)\text{CH.NH.OH}$ avec R = alcoyle n'avaient pas été signalées dans la littérature chimique.

ANALYSE. — I. Subst. : 0,1802 ; CO_2 , 0,4701 ; H_2O , 0,1408. II. Subst. : 0,1607 ; N, 13 cm^3 à 19°, 750,6 mm. Trouvé % : C, 71,14 ; H, 8,68 ; N, 9,34. Calculé pour $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}$: C, 71,52 ; H, 8,60 ; N, 9,27.

Chlorhydrate ($C_9H_{13}ON \cdot ClH$). — Préparé par la méthode habituelle et recristallisé dans un mélange d'alcool absolu et d'éther, il se présente sous forme d'aiguilles soyeuses fondant vers 135° (Bain Hg) et 140° (Bl. Maqu.).

ANALYSE. — I. Subst. : 0,1708 ; N, 11 cm^3 à $19^\circ 5$, 750,2 mm. II. Subst. : 0,2090 ; ClAg, 0,1590. Trouvé % : N, 7,42 ; Cl, 18,84. Calculé pour $C_9H_{14}ON$: N, 7,46 ; Cl, 18,93.

2° Action du bromure d'éthylmagnésium
sur la N-benzyl-p-méthyl-benzaldoxime.

A. — PRÉPARATION DE LA N-(α -(P-MÉTHYLPHÉNYL)-
PROPYL)-N-BENZYL-HYDROXYLAMINE



Le traitement de la N-benzyl-p-méthylbenzaldoxime par le bromure d'éthylmagnésium, selon la technique précédemment décrite, fournit avec un bon rendement (environ 80 % de la théorie) la N-(α -(p-méthylphényl)-propyl)-N-benzyl-hydroxylamine. Recristallisée dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, elle apparaît sous forme d'aiguilles incolores fondant à $95-96^\circ$. Elle est soluble dans le benzène, l'éther, le chloroforme, l'acétone, l'alcool et insoluble dans l'éther de pétrole. Réduite par le sodium et l'alcool absolu, elle fournit avec un rendement presque quantitatif la benzyl-(α -(p-méthylphényl)-propyl)-amine identifiée comme son homologue inférieur, la benzyl-(α -phénylpropyl)-amine.

REMARQUE : Cette hydroxylamine substituée, ainsi que d'autres du même type $Ar \cdot (R)CH \cdot N(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, réagit énergiquement avec l'anhydride acétique et le chlorure de benzoyle avec formation des dérivés acylés. Ces produits cristallisant difficilement, je ne les ai pas étudiés.

ANALYSE. — I. Subst. : 0,1726 ; CO_2 , 0,5041 ; H_2O , 0,1290. II. Subst. : 0,2506 ; N, 12,1 cm^3 à 22° , 756,4 mm.

Trouvé % : C, 79,65 ; H, 8,30 ; N, 5,56. Calculé pour $C_{17}H_{21}ON$: C, 80,00 ; H, 8,24 ; N, 5,49.

Chlorhydrate ($C_{17}H_{21}ON.ClH$). — Préparé par le procédé habituel et cristallisé dans un mélange d'alcool absolu et d'éther, il apparaît sous forme d'aiguilles très fines, incolores, fondant vers 160°.

ANALYSE. — I. Subst. : 0,2967 ; N, 12,2 cm³ à 21°, 756,3 mm. II. Subst. : 0,2831 ; ClAg, 0,1371. Trouvé % : N, 4,75 ; Cl, 11,98. Calculé pour $C_{17}H_{22}ONCl$: N, 4,80 ; Cl, 12,18.

Phénylurée ($C_{17}H_{21}ON.OCNC_6H_5$). — Obtenue par la méthode générale et recristallisée dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, elle se présente sous forme d'aiguilles très fines, incolores fondant à 126°.

ANALYSE. — Subst. : 0,1907 ; N, 12,4 cm³ à 21°, 756,3 mm. Trouvé % : N, 7,52. Calculé pour $C_{24}H_{26}O_2N_2$: N, 7,48.

B. — PRÉPARATION DE LA N-(A-(P-MÉTHYLPHÉNYL)-PROPYL)-BENZALDOXIME



Cette benzaldoxime N-alcoylée, préparée à partir de l'hydroxylamine précédente par action de l'oxyde jaune de mercure en milieu chloroformique, recristallisée dans un mélange de chloroforme et d'éther, se présente sous forme d'aiguilles très fines, incolores fondant à 112°. Elle est soluble dans le benzène, le chloroforme, l'alcool, l'acétone, insoluble dans l'éther de pétrole, peu soluble dans l'éther.

La réduction de la benzaldoxime précitée par le Na et l'alcool absolu fournit avec un R^e presque quantitatif, comme l'hydroxylamine précédente, la benzyl-(α -(p-méthylphényl)-propyl)-amine.

ANALYSE. — Subst. : 0,2419 ; N, 11,7 cm³ à 19°, 752,7 mm. Trouvé % : N, 5,60. Calculé pour C₁₇H₁₉NO : N, 5,53.

C. — PRÉPARATION DE LA N-(α -(p-MÉTHYLPHÉNYL)-
PROPYL)-HYDROXYLAMINE



L'hydrolyse chlorhydrique de la N-(α -(p-méthylphényl)-propyl)-benzaldoxime effectuée dans les mêmes conditions que son homologue inférieur N-(α -phénylpropyl)-benzaldoxime donne également avec un R^t presque théorique le benzaldéhyde et la N-(α -(p-méthylphényl)-propyl)-hydroxylamine. Cette hydroxylamine alcoylée, purifiée par cristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, forme des aiguilles très fines, incolores fondant à 82°. Elle est soluble dans l'éther, le benzène, le chloroforme et insoluble dans l'éther de pétrole.

Elle réduit la liqueur cuproalcaline à froid.

ANALYSE. — Subst. : 0,1504 ; N, 11,1 cm³ à 20°, 749,7 mm. Trouvé % : N, 8,48. Calculé pour C₁₀H₁₅ON : N, 8,48.

Chlorhydrate (C₁₀H₁₅ON.ClH). — Préparé comme d'habitude et recristallisé dans un mélange d'alcool absolu et d'éther, il se présente sous forme d'aiguilles très fines, incolores fondant vers 132-133°.

ANALYSE. — Subst. : 0,1816 ; N, 11,1 cm³ à 20°, 736,2 mm. Trouvé % : N, 6,89. Calculé pour C₁₀H₁₆ONCl : N, 6,94.

3° Action du bromure d'éthylmagnésium
sur la N-benzyl-anisaldoxime.

A. — PRÉPARATION DE LA N-(α -(p-MÉTHOXYPHÉNYL)-
PROPYL)-N-BENZYL-HYDROXYLAMINE



La condensation de la N-benzyl-benzaldoxime avec le bromure d'éthylmagnésium fournit avec un bon R' (environ 76 %) la N-(α -(p-méthoxyphényl)-propyl)-N-benzylhydroxylamine. Cette hydroxylamine, purifiée par recristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, se présente sous forme de prismes incolores fondant à 78-79°. Elle est soluble dans l'éther, le benzène, le chloroforme, l'alcool et insoluble dans l'éther de pétrole.

Réduite par le Na et l'alcool absolu, elle fournit la benzyl-(α -(p-méthoxyphényl)-propyl)-amine, identifiée par son nitrate et par sa phénylurée.

ANALYSE. — I. Subst. : 0,1699 ; CO_2 , 0,4661 ; H_2O , 0,1198. II. Subst. : 0,2725 ; N, 12,3 cm³ à 19°, 748,3 mm. Trouvé % : C, 74,81 ; H, 7,83 ; N, 5,19. Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$: C, 75,27 ; H, 7,74 ; N, 5,16.

Chlorhydrate ($\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{ClH}$). — L'action de ClH sec sur une solution étherée de la base fournit le chlorhydrate qui, recristallisé dans un mélange d'alcool absolu et d'éther, fond vers 165°.

ANALYSE. — I. Subst. : 0,2987 ; N, 12,1 cm³ à 20°, 747,6 mm. II. Subst. : 0,2632 ; ClAg , 0,1220. Trouvé % : N, 4,64 ; Cl, 11,47. Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{NCl}$: N, 4,55 ; Cl, 11,54.

Phénylurée ($\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{OCNC}_6\text{H}_5$). — Préparée comme d'habitude et recristallisée dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, elle se présente sous forme d'aiguilles très fines, incolores fondant à 131°.

ANALYSE. — Subst. : 0,2004 ; N, 12,7 cm³ à 19°, 748,2 mm. Trouvé % : N, 7,29. Calculé pour C₂₄H₂₆O₃N₂ : N, 7,18.

B. — PRÉPARATION DE LA N-(A-(P-MÉTHOXYPHÉNYL)-
PROPYL)-BENZALDOXIME



Cette benzaldoxime N-alcoylée, préparée à partir de l'hydroxylamine précitée par oxydation (HgO) et recristallisée dans un mélange de benzène et de ligroïne, se présente sous forme d'aiguilles fines, groupées en houppes incolores fondant tantôt à 87-88°, tantôt à 96-97°. Cette particularité du point de fusion se conserve après quelques traitements du produit (recristallisation dans une solution hydroalcoolique, chauffage à 160°, chauffage à reflux pendant 2 heures d'une solution alcoolique additionnée de noir végétal).

Cette benzaldoxime N-alcoylée réduite par le Na et l'alcool absolu fournit la benzyl-(α -(p-méthoxyphényl)-propyl)-amine, identifiée comme précédemment.

ANALYSE. — I. Subst. : 0,1976 ; CO₂, 0,5481 ; H₂O, 0,1260. II. Subst. : 0,2507 ; N, 11,9 cm³ à 24°, 738,1 mm. Trouvé % : C, 75,64 ; H, 7,08 ; N, 5,29. Calculé pour C₁₇H₁₉O₂N : C, 75,83 ; H, 7,06 ; N, 5,20.

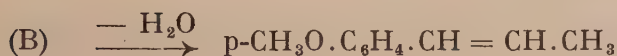
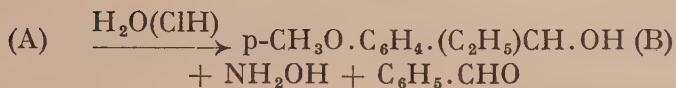
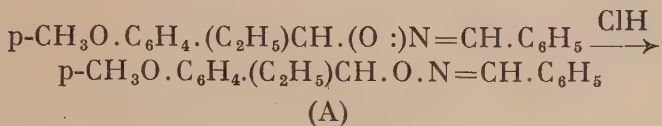
Cryoscopie. — Subst. : 0,2972 ; benzène, 30,16 ; Δ t°, 0,20°. Trouvé : P. M. 252. Calculé pour C₁₇H₁₉O₂N : P. M. 269.

C. — HYDROLYSE DE LA N-(A-(P-MÉTHOXYPHÉNYL)-
PROPYL)-BENZALDOXIME

Ce dérivé de la benzaldoxime, par hydrolyse chlorhydrique fournit du benzaldéhyde, de l'anéthol et du chlorhydrate de l'hydroxylamine. L'anéthol a été identifié par son point de fusion (22°), son odeur et les produits de son oxydation par l'acide nitrique dilué (aldéhyde anisique

et acide anisique). Le chlorhydrate de l'hydroxylamine a été identifié par son point de fusion, l'acétone-oxime (P. F. 60°) et la réaction de Bamberger (1).

On peut représenter cette hydrolyse, en admettant une transposition préalable des N dérivés des oximes en O dérivés par le schéma :



4° Action du bromure de phénylmagnésium sur la N-benzyl-anisaldoxime.

M. Martynoff en traitant la p-méthoxybenzophénone-oxime avec le chlorure de benzyle en présence d'éthylate de Na, a obtenu, à côté du produit principal de la réaction (O-benzyl-p-méthoxybenzophénone-oxime), la N-p-méthoxybenzhydryl-benzaldoxime avec un R' d'environ 7 % de la théorie. Etant donnée l'importance de ces N-méthoxybenzhydryl-benzaldoximes (*o*, *m*, *p*) pour la curieuse transposition qu'elles présentent lors de l'hydrolyse chlorhydrique, il m'a semblé intéressant de chercher une autre méthode de préparation plus pratique. A cette fin, j'ai utilisé le procédé que je viens de décrire pour la préparation des N-alcoylbenzaldoximes du type $\text{Ar} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH} \cdot (\text{O} :)\text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

1. On agite une solution aqueuse de l'hydroxylamine additionnée d'acétate de sodium avec quelques gouttes de chlorure de benzoyle et de ClH. Par addition de chlorure ferrique on obtient une coloration rouge violette.

A. — PRÉPARATION DE LA N-P-MÉTHOXYBENZHYDRYL-N-BENZYL-HYDROXYLAMINE



Ce dérivé de l'hydroxylamine a été obtenu avec un bon R^t (environ 80 % de la théorie) par le traitement de la N-benzyl-anisaldoxime avec le $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$. Recristallisé dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, il se présente sous forme d'aiguilles incolores, très fines, groupées en houppes et fondant à 108-109°. Il est soluble dans le benzène, l'éther, l'alcool, le chloroforme et insoluble dans l'éther de pétrole.

REMARQUE : Ce même produit a été obtenu également par action du $p\text{-CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{MgBr}$ sur la N-benzyl-benzaldoxime.

ANALYSE. — I. Subst. : 0,1703 ; CO_2 , 0,4922 ; H_2O , 0,1015. II. Subst. : 0,3248 ; N, 12,4 cm³ à 19°, 745,2 mm. Trouvé % : C, 78,82 ; H, 6,62 ; N, 4,42. Calculé pour $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$: C, 78,99 ; H, 6,58 ; N, 4,39.

Cryoscopie. — Subst. : 0,2783 ; benzène, 28,90 ; Δt° , 0,16°. Trouvé : P. M. 308. Calculé pour $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$: P. M. 319.

Chlorhydrate ($\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{ClH}$). — Préparé par la méthode usuelle et recristallisé dans un mélange d'alcool absolu et d'éther, il fond vers 190°.

ANALYSE. — I. Subst. : 0,3206 ; N, 11,2 cm³ à 19° ; 745,2 mm. II. Subst. : 0,3921 ; ClAg , 0,1570. Trouvé % : N, 4,00 ; Cl, 9,91. Calculé pour $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{NCl}$: N, 3,94 ; Cl, 9,99.

B. — PRÉPARATION DE LA N-P-MÉTHOXYBENZHYDRYL-
BENZALDOXIME



Cette benzaldoxime N-alcoylée a été préparée comme d'habitude avec un R' quantitatif par oxydation (OHg, etc...) de la N-p-méthoxybenzhydryl-N-benzyl-hydroxylamine. Recristallisée dans un mélange de chloroforme et d'éther, elle se présente sous forme d'aiguilles incolores, très fines, groupées en houppes et fondant à 160°. Le P. F. du mélange de ce corps et de celui préparé par M. Martynoff n'a présenté aucune dépression.

ANALYSE. — Subst. : 0,3157 ; N, 12,3 cm³ à 21°, 747,2 mm. Trouvé % : N, 4,46. Calculé pour C₂₁H₁₉O₂N : N, 4,42.

Je n'ai pas poursuivi l'étude de ce corps qui a été déjà faite par M. Martynoff dans sa thèse.

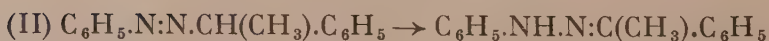
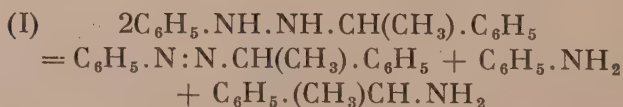
REMARQUE : Cette N-alcoyl-aldoxime se comporte vis-à-vis de l'hydrolyse oxalique de la même manière que vis-à-vis de l'hydrolyse chlorhydrique.

CHAPITRE III

Action des organomagnésiens sur les phénylhydrazones des aldéhydes aromatiques.

GÉNÉRALITÉS.

Busch et Rink [9] étudiant en général l'action des magnésiens sur des corps possédant le groupe $C = N$, ont constaté que les halogénures d'alcoyles s'additionnent sur la double liaison du groupe $C = N$ de la phénylhydrazone du benzaldéhyde. Ils ont indiqué en outre que cette réaction s'effectue mal, car le produit primaire hypothétique de la réaction, l'alcoylphénylhydrazine sym. du type $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH(R) \cdot C_6H_5$, se décompose avec une extraordinaire facilité. Ces savants, faisant agir le $CH_3 \cdot MgI$ sur la phénylhydrazone du benzaldéhyde, ont obtenu, malgré l'emploi de 2 mol. du magnésien, comme produits de la réaction, à côté d'une grande quantité de matière première n'ayant pas réagi, de l'aniline et de l'acétophénone. Ils ont expliqué la décomposition du produit principal de la réaction (N-(α -phényléthyl)-N'-phényl-hydrazine) par le schéma :



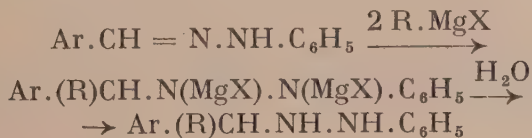


On peut faire relativement à ce schéma les remarques suivantes :

1. La réaction (I) qui sans doute a été admise par analogie avec la réaction classique de l'hydrazobenzène ne semble pas être réalisée dans le cas des alcoylphénylhydrazines sym. du type $\text{Ar}(\text{R})\text{CH}.\text{NH}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$.

2. L'étude qualitative et surtout quantitative des produits secondaires de l'action des organomagnésiens sur les phénylhydrazones ne me semble pas être conforme au schéma précédent. On a constaté, en effet, que dans toutes ces réactions il se fait toujours en quantités presque équimoléculaires de l'aniline et des cétones arylaliphatiques du type $\text{Ar}.\text{CO}.\text{R}$. A côté de ces produits secondaires, les plus importants de la réaction, on trouve en petites quantités des phénylhydrazones de cétones de la forme $\text{Ar}.\text{CO}(\text{R}) = \text{N}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$ provenant de l'oxydation des alcoylphénylhydrazines sym. soit au cours de la réaction, soit au cours des traitements des produits de la réaction. Mais je n'ai pu constater qu'exceptionnellement et en quantités insignifiantes la présence des amines du type $\text{Ar}(\text{R})\text{CH}.\text{NH}_2$.

La représentation de la formation du produit principal de l'action des organomagnésiens sur les phénylhydrazones des aldéhydes peut donc être schématisée ainsi :



En ce qui concerne la formation de l'aniline et des cétones, elle peut être expliquée par hydrolyse des cétone-aniles (corps instables) auxquelles les phénylhydrazones de cétones peuvent donner naissance dans certaines conditions [37]. Remarquons, toutefois, qu'on ne peut pas admettre, sans

contrôle expérimental direct, que les cétones et l'aniline se forment uniquement par ce procédé.

Mode opératoire. — A une solution étherée de 3 mol. de bromure d'éthylmagnésium préparée comme d'habitude; on ajoute par petites portions 1 mol. de phénylhydrazone bien sèche.

La réaction est énergique et immédiate. Chaque addition de la phénylhydrazone provoque une vive ébullition du solvant, un dégagement gazeux et un virage de la solution du gris au vert. L'addition de la phénylhydrazone terminée, on chauffe à douce ébullition.

Quelques minutes après, un précipité commence à apparaître sur les parois du ballon. Après avoir chauffé pendant un temps qui varie de 6 à 9 heures, on décompose le produit de la réaction au moyen d'un mélange de glace pilée et de chlorure d'ammonium. La masse est ensuite épuisée à l'éther. On sépare les produits basiques des produits neutres de la solution étherée par lavage au moyen d'une solution diluée de ClH . La partie basique, engagée sous forme de chlorhydrate, traitée comme d'habitude, fournit l'alcoyl-phénylhydrazine sym.

Au terme de ces opérations on obtient régulièrement :

A. *Produits basiques* (Rendement 80-95 %).

1. Une alcoylphénylhydrazine sym. du type $\text{Ar} \cdot (\text{R})\text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ avec un rendement de 65 à 80 %. C'est le produit principal de la réaction.

2. L'aniline avec un rendement de 4 à 11 %. Elle a été identifiée par son dérivé acétylé (P. F. 114°) et sa phénylurée (P. F. 240°).

B. *Produits neutres.*

1. Une cétone arylaliphatique du type $\text{Ar} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ avec un rendement de 3 à 9 %.

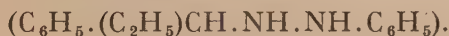
La phénylhydrazone de la cétone, provenant de l'oxyda-

tion du produit principal de la réaction, se rencontre en petites quantités dans la partie neutre aussi bien que dans la partie basique. Elle a été identifiée par ses constantes physiques et par l'étude des produits de son hydrolyse.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1° Action du bromure d'éthylmagnésium sur la phénylhydrazone du benzaldéhyde.

PRÉPARATION DE LA N-(α -PHÉNYLPROPYL)-N'-PHÉNYL- HYDRAZINE



La condensation de la phénylhydrazone du benzaldéhyde avec le bromure d'éthylmagnésium fournit comme produit principal la N-(α -phénylpropyl)-N'-phényl-hydrazine avec un rendement moyen de 76 % de la théorie. Comme produits secondaires, on obtient à côté d'un peu de matière première n'ayant pas réagi : 1° de l'aniline ; 2° de la propiophénone identifiée par sa semicarbazone (P. F. 175°) et son oxime (P. F. 53°) et 3° de la phénylhydrazone de la propiophénone identifiée par les produits de son hydrolyse chlorhydrique (propiophénone et phénylhydrazine) (1). Notons que dans un cas, en opérant sur 225 gr. de phénylhydrazone du benzaldéhyde, j'ai obtenu, en dehors des produits précités, de la phénylhydrazine et 2 gr. environ de l' α -phénylpropylamine identifiée par son dérivé acétylé (P. F. 80°) et sa phénylurée (P. F. 150°).

ANALYSE. — I. Subst. : 0,1791 ; CO_2 , 0,5210 ; H_2O , 0,1291. II. Subst. : 0,1123 ; N, 12 cm^3 à 18°, 763,6 mm. Trouvé % : C, 79,33 ; H, 8,00 ; N, 12,60. Calculé pour $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2$: C, 79,64 ; H, 7,96 ; N, 12,39.

1. La phénylhydrazine a été identifiée par son dérivé formylé (P. F. 145°) et son dérivé acétylé (P. F. 129°).

PROPRIÉTÉS DE LA N-(α -PHÉNYLPROPYL)-N'-PHÉNYL-
HYDRAZINE.

Cette hydrazine substituée possède des propriétés analogues à celles des autres alcoylphénylhydrazines sym. connues.

Elle est un liquide visqueux, jaunâtre distillant à 210° sous 15 mm. et à 140° sous une pression inférieure à 1 mm. Elle est soluble dans les solvants organiques usuels et insoluble dans l'eau.

Elle fournit par distillation sèche à la pression ordinaire du benzène, du propylbenzène et de l'ammoniac. Le benzène a été identifié par transformation en nitrobenzène et réduction de ce dernier en aniline. Le propylbenzène (Eb.₇₆₀ = 160°) a été identifié par son α - β -dibromopropylbenzène (C₆H₅.CHBr.CHBr.CH₃, P. F. 66°) préparé par action du brome sur le propylbenzène à 160° [38].

Au cours de cette distillation je n'ai pas pu obtenir un azoïque du type Ar.(R)CH.N : N.C₆H₅, comme on pourrait s'y attendre par analogie avec le comportement thermique de l'hydrazobenzène. On sait en effet que celui-ci traité dans les mêmes conditions fournit de l'azobenzène et de l'aniline.

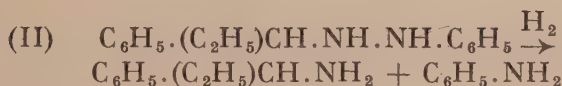


La N-(α -phénylpropyl)-N'-phényl-hydrazine donne avec les acides minéraux des sels difficilement solubles dans les solutions aqueuses acidulées et facilement hydrolysables.

Elle possède des propriétés réductrices, comme les autres alcoyl-phénylhydrazines sym. connues. Elle s'oxyde facilement sous l'action de divers agents (air, en particulier à l'état humide, liqueur cuproalcaline à chaud, solution ammoniacale d'argent, eau oxygénée, oxyde jaune de mercure, acide nitreux, chlorure ferrique, etc...).

Elle peut être réduite par la poudre de zinc en milieu acétique selon la technique suivante :

A une solution aqueuse acétique (80 % ac. acétique) de la base, chauffée à reflux, on ajoute par petites portions de la poudre de zinc, de façon à entretenir un dégagement continu d'hydrogène. La réduction terminée, on décante la solution acétique et après avoir neutralisé l'acide acétique par une solution alcaline, on épuise à l'éther. La solution éthérée, traitée comme d'habitude, fournit l'aniline et l' α -phénylpropylamine avec un rendement de 70 % de la théorie. Etant donné que l'aniline et l' α -phénylpropylamine ne se trouvent pas en quantités équimoléculaires, du fait que l'amine primaire se transforme en amine tertiaire et surtout secondaire, j'ai cru nécessaire d'effectuer la réduction de la base par le sodium et l'alcool absolu. La réduction qui a été presque quantitative peut être formulée par le schéma :



Cette réaction confirme la formule attribuée à l'alcoyl-phénylhydrazine sym.

REMARQUE : L' α -phénylpropylamine ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH} \cdot \text{NH}_2$. Eb.₁₆ = 87-88°) qui a servi pour l'identification du même produit de la réaction (II), a été préparée par réduction de la propiophénone-oxime à l'aide du sodium et de l'alcool absolu (R^t 87 %). Pour effectuer cette identification j'ai utilisé les dérivés suivants de l' α -phénylpropylamine.

Dérivé acétylé ($\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N} \cdot \text{COCH}_3$). — Préparé par action de l'anhydride acétique sur la base et recristallisé dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, il se présente sous forme d'aiguilles incolores fondant à 80°.

ANALYSE. — Subst. : 0,1783 ; N, 12,2 cm³ à 20°, 755,5 mm. Trouvé % : N, 7,92. Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$: N, 7,91.

Phénylurée ($\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{OCN} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$). — Obtenue par action de l'isocyanate de phényle sur une solution éthérée de la

base et recristallisée dans un mélange de benzène et de ligroïne, elle se présente sous forme d'aiguilles soyeuses, incolores fondant à 150° (Bl. Maqu.).

ANALYSE. — Subst. : 0,1262 ; N, 12,3 cm³ à 20°, 755,6 mm. Trouvé % : N, 11,29. Calculé pour C₁₆H₁₈ON₂ : N, 11,02.

La N-(α -phénylpropyl)-N'-phényl-hydrazine ne réagit ni avec une solution de formol à l'ébullition, ni avec le benzaldéhyde à la température ordinaire. Avec l'acétyl-acétate d'éthyle elle ne fournit pas de dérivés de l'anti-pyrine.

La même alcoylphénylhydrazine sym. a été préparée par action du bromure de phénylmagnésium sur la phénylhydrazone de l'aldéhyde propionique.

Une tentative de préparer cette base par action de la phénylhydrazine ou de la β -formyl-phénylhydrazine sodée sur le (α -chlore-propyl)-benzène, qui a été préparé par action de ClH sec sur le phényléthylcarbinol (C₆H₅.(C₂H₅)CH.OH. Eb.₁₅ = 113°) en présence de Cl₂Ca et maintenu à une température voisine de 0°, n'a pas réussi. Ce carbinol a été obtenu par action du bromure d'éthylmagnésium sur le benzaldéhyde avec un rendement 93 % [39].

Chlorhydrate (C₁₅H₁₈N₂.ClH). — On obtient ce chlorhydrate en faisant passer un courant de ClH sec dans la solution étherée de la base. Le précipité qui se forme immédiatement est accompagné d'un dégagement de chaleur. Ce précipité, essoré et lavé à l'éther, puis recristallisé dans un mélange d'alcool absolu et d'éther, se présente sous forme de paillettes brillantes, incolores fondant vers 217° avec décomposition.

Ce chlorhydrate est facilement hydrolysable ; sous l'action de l'air humide il présente l'odeur de la propiophénone, provenant de l'hydrolyse de la phénylhydrazone de la propiophénone, elle-même formée par oxydation de l'alcoylphénylhydrazine sym. correspondante. Ce chlorhydrate est soluble dans l'alcool, le chloroforme, peu soluble dans une solution aqueuse diluée de ClH.

ANALYSE. — I. Subst. : 0,1306 ; N, 11,7 cm³ à 18°, 763,1 mm. II. Subst. : 0,2005 ; ClAg, 0,1089. Trouvé % : N, 10,5 ; Cl, 13,45. Calculé pour C₁₅H₁₉N₂Cl ; N, 10,66 ; Cl, 13,52.

Phénylurée (C₁₅H₁₈N₂.OCN.C₆H₅). — A une solution de la base dans l'éther absolu on ajoute un léger excès d'isocyanate de phényle. Il se fait un très vif dégagement de chaleur et en quelques instants tout se prend en masse. On essore et on lave les cristaux avec de l'éther de pétrole jusqu'à la disparition de l'isocyanate de phényle. Cette phénylurée, recristallisée dans une solution aqueuse alcoolique, apparaît sous forme d'aiguilles fines, incolores fondant à 140°. Je dois noter que quel que soit l'excès d'isocyanate de phényle employé, on obtient toujours la même phénylurée.

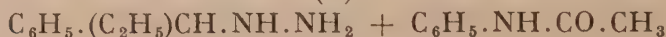
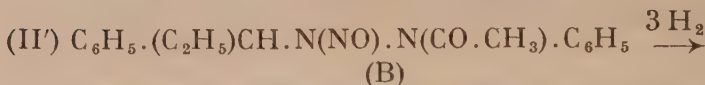
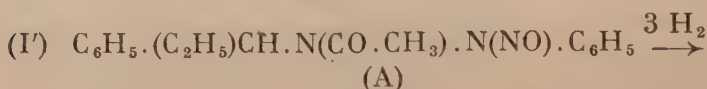
ANALYSE. — Subst. : 0,1207 ; N, 12,6 à 18°, 762,9 mm. Trouvé % : N, 12,29. Calculé pour C₂₂H₂₃ON₃ : N, 12,17.

Dérivé acétylé (C₁₅H₁₇N₂.COCH₃). — On le prépare en mélangeant 1 mol. de la base avec 3 mol. d'anhydride acétique. La réaction est exothermique. Pour la compléter on chauffe le mélange au bain-marie pendant quelque temps. L'excès d'anhydride acétique décomposé par addition d'eau, un précipité huileux apparaît qui bientôt se prend en masse. Essoré et recristallisé dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole (ou dans l'acide acétique dilué), il se présente sous forme d'aiguilles incolores fondant à 133°. La base, comme avec l'isocyanate de phényle, quel que soit l'excès d'anhydride acétique utilisé, fournit toujours un dérivé monoacétylé.

ANALYSE. — Subst. : 0,1308 ; N, 11,9 cm³ à 19°, 756,4 mm. Trouvé % : N, 10,58. Calculé pour C₁₇H₂₀ON₂ : N, 10,45.

Dérivé nitroso-acétylé (C₁₅H₁₆N₂.(COCH₃)NO). — A une solution acétique du dérivé acétylé précédant refroidie à 0°, on ajoute une solution concentrée de nitrite de sodium.

Un précipité huileux se forme, qui cristallise après quelque temps. Recristallisé dans l'éther et l'éther de pétrole, il se présente sous forme d'aiguilles jaunâtres fondant à 85-86°. Afin de déterminer le mode de liaison du groupe CH_3CO — dans l'alcoylphénylhydrazine sym., j'ai essayé différentes méthodes de réduction ($\text{Na} + \text{alcool absolu}$, $\text{Zn} + \text{ac. acétique}$, hydrosulfite de Na , $\text{Zn} + \text{ClH}$), mais sans résultat. Je me suis alors adressé au dérivé nitroso-acétylé dont la réduction devrait se faire selon l'un ou l'autre des schémas suivants :



D'après les produits de la réduction le mode de liaison du groupe CH_3CO — se déterminerait alors facilement. Mais la réduction de ce dérivé nitroso-acétylé ne m'a pas donné un résultat net. Il semble, toutefois, que la formule (A) soit *a priori* la plus probable.

ANALYSE. — Subst. : 0,1014 ; N, 12,5 cm³ à 19°, 755,8 mm. Trouvé % : N, 14,33. Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$: N, 14,14.

Urée ($\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot \text{CONH}$). — Obtenue par addition d'un excès de cyanate de potassium à une solution acétique de la base ou à une solution aqueuse de son chlorhydrate et recristallisée dans l'alcool dilué, elle se présente sous forme d'aiguilles incolores fondant à 135-136°.

ANALYSE. — Subst. : 0,1020 ; N, 14 cm³ à 22°5, 741,4 mm. Trouvé % : N, 15,68. Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{ON}_3$: N, 15,61.

Cryoscopie. — Subst. : 0,3120 ; benzène, 29,300 ; Δt° , 0,21°. P. M. Trouvé : 259. Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{ON}_3$: 269.

2° Action du bromure de phénylmagnésium
sur la phénylhydrazone de l'aldéhyde acétique



PRÉPARATION DE LA N-(A-PHÉNYLÉTHYL)-N'-PHÉNYL-
HYDRAZINE



Quoique la préparation de cette base n'ait pas sa place indiquée dans le présent chapitre, il m'a paru néanmoins important de la mentionner très brièvement ici, du fait que cette base a joué un rôle prépondérant dans le schéma (I) précité dans les généralités de ce chapitre.

Cette base a été obtenue par condensation de la phénylhydrazone de l'aldéhyde acétique et du bromure de phénylmagnésium suivant la technique habituelle. Elle est un liquide jaunâtre, visqueux distillant à 190° sous 12 mm. Elle s'oxyde facilement par l'oxygène atmosphérique dans les conditions de son obtention, en donnant naissance principalement à la phénylhydrazone de l'acétophénone (P. F. 106°).

Lors de la distillation sèche, elle se comporte comme son homologue supérieur, précédemment décrit, et non pas comme l'hydrazobenzène.

ANALYSE. — I. Subst. : 0,1631 ; CO_2 , 0,4729 ; H_2O , 0,1115. II. Subst. : 0,1136 ; N, $13,4 \text{ cm}^3$ à 23° , 749,5 mm. Trouvé % : C, 79,07 ; H, 7,59 ; N, 13,42. Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2$: C, 79,24 ; H, 7,55 ; N, 13,21.

Chlorhydrate ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{ClH}$). — Préparé comme d'habitude et cristallisé dans un mélange d'alcool et d'éther, il fond vers 202° avec décomposition. Il est peu soluble dans une solution diluée de ClH .

ANALYSE. — I. Subst. : 0,1251 ; N, $12,2 \text{ cm}^3$ à 20° , 751,5 mm. II. Subst. : 0,3121 ; ClAg , 0,1786. Trouvé % :

N, 11,24 ; Cl, 14,17. Calculé pour $C_{14}H_{17}N_2Cl$: N, 11,27 ; Cl, 14,29.

Phénylurée ($C_{14}H_{16}N_2.OCN.C_6H_5$). — Obtenue par action de l'isocyanate de phényle sur la base en solution étherée et recristallisée dans l'éther et l'éther de pétrole, elle se présente sous forme d'aiguilles incolores fondant à 187°.

ANALYSE. — Subst. : 0,1103 ; N, 12,3 cm³ à 19°, 748,9 mm. Trouvé % : N, 12,79. Calculé pour $C_{21}H_{21}ON_3$: N, 12,68.

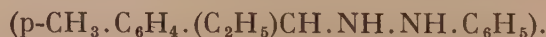
Dérivé acétylé ($C_{14}H_{15}N_2.COCH_3$). — On le prépare en faisant agir un grand excès d'anhydride acétique sur la base suivant le mode opératoire habituel. Par cristallisation du dérivé acétylé dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole (ou dans l'acide acétique dilué), on l'obtient sous forme d'aiguilles incolores fondant à 118°.

ANALYSE. — Subst. : 0,1402 ; N, 13,4 cm³ à 19°, 748,6 mm. Trouvé % : N, 11,01. Calculé pour $C_{16}H_{18}ON_2$: N, 11,02.

Ce dérivé acétylé traité par une solution concentrée d'acide nitreux fournit le dérivé nitroso-acétylé, huile visqueuse, que je n'ai pas pu cristalliser.

3° Action du bromure d'éthylmagnésium sur la phénylhydrazone du p-méthylbenzaldéhyde.

PRÉPARATION DE LA N-(A-(P-MÉTHYLPHÉNYL)-PROPYL)-
N'-PHÉNYL-HYDRAZINE



Cette hydrazine substituée a été obtenue par condensation du bromure d'éthylmagnésium et de la phénylhydrazone du p-méthylbenzaldéhyde, selon la technique utilisée dans les cas précédents (R¹ 75 %).

Comme produits secondaires on obtient la p-méthylpro-

piophénone identifiée par son oxime (P. F. 88°) et sa semicarbazone (P. F. 187°), l'aniline, la phénylhydrazone de la p-méthylpropiophénone et un peu de phénylhydrazine.

La N-(α -(p-méthylphényl)-propyl)-N'-phényl-hydrazine est un liquide jaunâtre, visqueux qui distille à 180-181° sous 2 mm. Elle est soluble dans les solvants organiques habituels. Les propriétés chimiques sont tout à fait analogues à celles de son homologue inférieur (N-(α -(phénylpropyl)-N'-phényl-hydrazine).

ANALYSE. — I. Subst. : 0,1738 ; CO₂, 0,5089 ; H₂O, 0,1307. II. Subst. : 0,1282 ; N, 13 cm³ à 19°, 755,2 mm. Trouvé % : C, 79,85, H, 8,35 ; N, 11,78. Calculé pour C₁₆H₂₀N₂ : C, 80,00 ; H, 8,33, N, 11,66.

Chlorhydrate (C₁₆H₂₀N₂.ClH). — On l'obtient, comme à l'ordinaire, en faisant passer un courant de ClH sec dans une solution étherée de la base. Cristallisé dans un mélange d'alcool et d'éther, il fond vers 180° avec décomposition. Il est soluble dans l'alcool, le chloroforme et très peu soluble dans le ClH dilué.

ANALYSE. — I. Subst. : 0,1392 ; N, 12,5 cm³ à 21°, 751,2 mm. II. Subst. : 0,2901 ; ClAg, 0,1485. Trouvé % : N, 10,31 ; Cl, 12,67. Calculé pour C₁₆H₂₁N₂Cl : N, 10,13 ; Cl, 12,84.

Phénylurée (C₁₆H₂₀N₂.OCN.C₆H₅). — Elle se prépare par action de l'isocyanate de phényle (1 mol.) sur la base (1 mol.) dissoute dans l'éther anhydre. La réaction est exothermique et immédiate. Cette phénylurée recristallisée dans une solution hydroalcoolique (ou dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole), se présente sous forme d'aiguilles très fines, incolores fondant à 156°.

ANALYSE. — Subst. : 0,1302 ; N, 13,4 cm³ à 21°, 751,2 mm. Trouvé % : N, 11,84. Calculé pour C₂₃H₂₅ON₃ : N, 11,69.

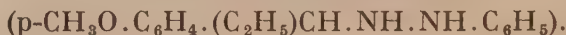
Dérivé acétylé (C₁₆H₁₉N₂.COCH₃). — On prépare ce dérivé acétylé par la méthode habituelle, en mélangeant

l'anhydride acétique en excès avec la base. Cristallisé dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole (ou dans l'acide acétique dilué), il se présente sous forme d'aiguilles incolores fondant à 106°.

ANALYSE. — Subst. : 0,1408 ; N, 12,2 cm³ à 20°, 749,7 mm. Trouvé % : N, 9,95. Calculé pour C₁₈H₂₂ON₂ : N, 9,93.

**4° Action du bromure d'éthylmagnésium
sur la phénylhydrazone du p-méthoxybenzaldéhyde.**

**PRÉPARATION DE LA N-(A-(P-MÉTHOXYPHÉNYL)-PROPYL)-
N'-PHÉNYL-HYDRAZINE**



Cette hydrazine a été obtenue par traitement, comme à l'ordinaire, de la phénylhydrazone du p-méthoxybenzaldéhyde par le bromure d'éthylmagnésium (R^t 70 %).

Comme produits secondaires, on obtient la p-méthoxypropionophénone identifiée par son oxime (P. F. 75°) et sa semicarbazone (P. F. 173°), l'aniline et une très petite quantité de phénylhydrazine.

La N-(p-méthoxyphényl)-propyl-N'-phényl-hydrazine est un liquide visqueux, jaunâtre distillant à 187-188° sous une pression inférieure à 1 mm. Elle est soluble dans les solvants organiques ordinaires. Elle possède des propriétés chimiques analogues à celles des autres alcoylphénylhydrazines sym. mentionnées précédemment.

ANALYSE. — I. Subst. : 0,1867 ; CO₂, 0,5128 ; H₂O, 0,1317. II. Subst. : 0,1306 ; N, 12,4 cm³ à 18°, 752,3 mm. Trouvé % : C, 74,90 ; H, 7,83 ; N, 11,03. Calculé pour C₁₆H₂₀ON₂ : C, 75,00 ; H, 7,81 ; N, 10,94.

Chlorhydrate (C₁₆H₂₀ON₂·ClH). — Préparé comme d'habitude, il se présente sous forme d'une poudre microcristalline fondant vers 185° avec décomposition. Il est soluble dans l'alcool, le chloroforme, insoluble dans le ClH dilué.

ANALYSE. — I. Subst. : 0,1457 ; N, 12,2 cm³ à 18°, 752,3 mm. II. Subst. : 0,3314 ; ClAg, 0,1602 ; Trouvé % : N, 9,72 ; Cl, 11,96. Calculé pour C₁₆H₂₁ON₂Cl : N, 9,57 ; Cl, 12,14.

Phénylurée (C₁₆H₂₀ON₂.OCN.C₆H₅). — Obtenue comme les phénylurées précédentes et recristallisée dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, elle se présente sous forme d'aiguilles très fines, incolores fondant à 118°.

ANALYSE. — Subst. : 0,1203 ; N, 11,7 cm³ à 19°, 754,6 mm. Trouvé % : N, 11,29. Calculé pour C₂₃H₂₅O₂N₃ : N, 11,20.

Dérivé acétylé (C₁₆H₁₉ON₂.COCH₃). — En traitant la base par l'anhydride acétique j'ai obtenu une huile jaunâtre, visqueuse que je n'ai pas réussi à cristalliser. Son analyse montre qu'il s'agit d'un dérivé monoacétylé.

ANALYSE. — Subst. : 0,1517 ; N, 12,4 cm³ à 19°, 754,4 mm. Trouvé % : N, 9,49. Calculé pour C₁₈H₂₂O₂N₂ : N, 9,39.

CONCLUSIONS

Les mesures d'absorption dans l'ultraviolet moyen d'un certain nombre de composés azotés répondant à la formule générale :



($R_1 = H, (o, m, p) CH_3, (o, m, p) CH_3O$; $R_2 = H, C_2H_5$;
 $R' = CH_2.C_6H_5, OH, O.CH_2.C_6H_5, NH.CO.NH_2,$
 $NH.C_6H_5$; $NR' = N(:O).CH_2.C_6H_5$)

m'ont permis de faire les constatations suivantes :

Les spectres ultraviolets de tous ces composés correspondent à la structure qui leur est habituellement attribuée.

Dans le cas des dérivés azotés du benzaldéhyde, la substitution de l'H en position ortho sur le noyau benzénique par un radical CH_3 ou CH_3O provoque un effet bathochrome plus grand, en général, pour le CH_3O que pour le CH_3 . Par contre, dans le cas des dérivés azotés correspondants de la propiophénone, le remplacement de l'H en ortho par un CH_3 a pour conséquence un effet hypsochrome et si l'H est remplacé par un CH_3O l'effet produit est tantôt hypsochrome (semicarbazone) tantôt bathochrome (oximes et leurs O dérivés).

En ce qui concerne les substitutions de l'H en positions méta et para sur le noyau par les radicaux CH_3 ou CH_3O , la modification de couleur, qui accompagne cette substitution, consiste généralement en un faible déplacement de l'absorption vers le visible.

Le remplacement de l'H du carbone du groupe $\text{CH} = \text{N}$ par un radical C_2H_5 (passage des dérivés des aldéhydes $\text{Ar}.\text{CHO}$ à ceux des éthylcétones $\text{Ar}.\text{CO}.\text{C}_2\text{H}_5$) est accompagné d'un effet hypsochrome lequel est plus fort pour les dérivés orthosubstitués.

Enfin, l'absorption des dérivés azotés dérivant d'une même substance se rapproche du visible suivant l'ordre :

Phénylhydrazone, semicarbazone, N-benzyl-oxime, O-benzyl-oxime, oxime et benzyl-imine.

L'irradiation U. V. des oximes et de leurs dérivés, en vue de provoquer une stéréomutation, m'a fourni des résultats positifs seulement dans le cas des deux oximes stéréoisomères de l'ortho-méthylpropiophénone pour lesquelles j'ai constaté une stéréomutation réversible.

* * *

L'étude de la réaction de Grignard sur les substances dont la structure avait été précisée par l'analyse spectrale m'a conduit à établir des procédés généraux permettant d'obtenir aisément et avec d'excellents rendements des séries des corps répondant aux formules :

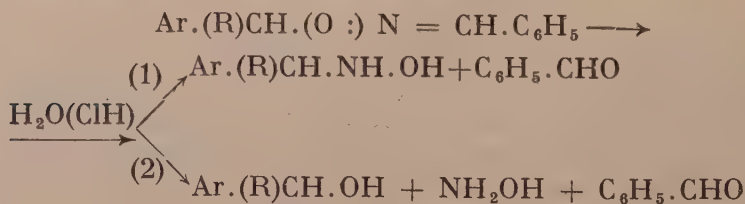
(I) $\text{Ar}.\text{(R)}\text{CH}.\text{NH}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$; (II) $\text{Ar}.\text{(R)}\text{CH}.\text{NH}.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5$;

(III) $\text{Ar}.\text{(R)}\text{CH}.\text{N}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5$;

(IV) $\text{Ar}.\text{(R)}\text{CH}.\text{(O :)}\text{N}=\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5$; (V) $\text{Ar}.\text{(R)}\text{CH}.\text{NH}.\text{OH}$.

A ma connaissance, aucun des termes des séries (I), (II) et (V) où R = alcoyle n'a été signalé, ces substances étant difficilement accessibles par d'autres méthodes.

J'ai constaté que l'hydrolyse chlorhydrique des N-alcoylaloximes du type (IV) peut s'effectuer selon l'un ou l'autre des deux schémas (1) et (2).



La réaction anormale (2), qui peut s'expliquer en admettant une transposition, précédant l'hydrolyse, de ces N dérivés de l'aldoxime en O dérivés, est favorisée par la présence dans le noyau Ar du groupe CH_3O .

Au cours de ce travail j'ai préparé un certain nombre de substances qui avaient été déjà obtenues par des méthodes différentes de celles que j'ai employées, ainsi que les substances suivantes qui, à ma connaissance, n'avaient pas encore été signalées :

m-méthoxypropionophénone ; m-méthoxybenzonitrile ; m-méthoxybenzamide ;

oximes des : méthoxypropionophénones (o, m, p) ; o-méthylpropionophénones (forme p. f. 83° ; forme p. f. 48°).

O-benzyl-oximes des : méthylbenzaldéhydes (o, m, p) ; méthoxybenzaldéhydes (o, m) ; méthylpropionophénones (o, m, p) ; méthoxypropionophénones (o, m, p).

N-benzyl-oximes des : méthylbenzaldéhydes (o, m, p) ; méthoxybenzaldéhydes (o, m) ; chlorhydrate de la N-benzyl-m-méthylbenzaldoxime.

N-benzylimines des : méthylbenzaldéhydes (o, m, p) ; méthoxybenzaldéhydes (o, m) ; o-méthylpropionophénone.

Phénylhydrazones des : méthoxybenzaldéhydes (o, m) ;

Semicarbazones des : méthoxypropionophénones (o, m, p).

Benzyl-(α -phénylpropyl)-amine ; son chlorhydrate ; son nitrate ; son sulfate ; sa phénylurée.

Benzyl-(α -(p-méthylphényl)-propyl)-amine ; son chlorhydrate ; sa phénylurée.

Benzyl-(α -(p-méthoxyphényl)-propyl)-amine ; son chlorhydrate ; son nitrate ; son sulfate ; sa phénylurée.

N-(α -phénylpropyl)-N-benzyl-hydroxylamine ; son chlorhydrate ; sa phénylurée. N-(α -phénylpropyl)-benzaldoxime.

N-(α -phénylpropyl)-hydroxylamine ; son chlorhydrate.

N-(α -(p-méthylphényl)-propyl)-N-benzyl-hydroxylamine son chlorhydrate ; sa phénylurée. N-(α -(p-méthylphényl)-propyl)-benzaldoxime.

N-(α -(p-méthylphényl)-propyl)-hydroxylamine ; son chlorhydrate.

N-(α -(p-méthoxyphényl)-propyl)-N-benzyl-hydroxylami-

ne ; son chlorhydrate ; sa phénylurée. N-(α -(p-méthoxyphényl)-propyl)-benzaldoxime.

N-(p-méthoxybenzhydryl)-N-benzyl-hydroxylamine ; son chlorhydrate.

N-(α -phénylpropyl)-N'-phényl-hydrazine ; son chlorhydrate ; sa phénylurée ; son dérivé acétylé ; son dérivé nitroso-acétylé ; son urée.

Dérivé acétylé de la α -phénylpropyl-amine ; phénylurée de l' α -phénylpropyl-amine.

N-(α -phényléthyl)-N'-phényl-hydrazine ; son chlorhydrate ; sa phénylurée ; son dérivé acétylé.

N-(α -(p-méthylphényl)-propyl)-N'-phényl-hydrazine ; son chlorhydrate ; sa phénylurée ; son dérivé acétylé.

N-(α -(p-méthoxyphényl)-propyl)-N'-phényl-hydrazine ; son chlorhydrate ; sa phénylurée ; son dérivé acétylé.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. RAMART-LUCAS (M^{me}) et GRUMÉZ (M^{me}). — *Bull. Soc. Chim.* (4), **53** (1933), 753.
2. RAMART-LUCAS (M^{me}) et BRUZAU (M^{me}). — *Ibid.* (5), **1** (1934), 119.
3. FREYMAN (M^{me} et M.). — *C. R. Ac. Sc.*, **202** (1936), 312.
4. RAMART-LUCAS (M^{me}), HOCH et MARTYNOFF. — *Bull. Soc. Chim.* (5), **4** (1937), 481.
5. RAMART-LUCAS (M^{me}). — *Bull. Soc. Chim.* (5), **3** (1936), 744.
6. RAMART-LUCAS (M^{me}) et HOCH. — Recherches inédites.
7. 10 et 13. ANGELI, ALESSANDRI et AIAZZI-MANZINI. — *Atti Accad. Lincei* (5), **20**, I (1911), 546.
8. RAMART-LUCAS (M^{me}). — *Bull. Soc. Chim.* (5), **3** (1936), 727-737.
9. BUSCH. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **37** (1904), 2691.
BUSCH et RINK. — *Ibid.*, **38** (1905), 1761.
BUSCH et HOBEIN. — *Ibid.*, **40** (1907), 2096.
11. BIQUARD (M^{lle} D.). — *Bull. Soc. Chim.* (5), **3** (1936), 666.
12. BUSCH. — *Loc. cit.*
14. BUSCH et RINK. — *Loc. cit.*
15. MARTYNOFF. — *Ann. de Chim.* (II), **7** (1937), 459.
16. SOMMELET. — *C. R. Ac. Sc.*, **157** (1913), 853.
17. RAYMANN. — *Bull. Soc. Chim.* (2), **27** (1877), 498.
18. LAW et PERKIN. — *J. Chem. Soc. London*, **91** (1907), 263.
19. STEPHEN. — *J. Chem. Soc. London*, **127** (1925), 1875.
20. BAEYER et VILLINGER. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **35** (1902), 3023.
21. BLAISE. — *C. R. Ac. Sc.*, **133** (1901), 1217.

22. CLARKE et REAND. — *J. Am. Chem. Soc.*, **46** (1924), 1001.
 23. NICODEMUS. — *C. Z.*, 1929, II, 3186.
 24. NOLLER et ADAMS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **46** (1924), 1892.
 25. ULLMANN et URBACHIAN. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **35** (1902), 2814.
 26. BEHREND et LEUCHS. — *Liebig's Ann.*, **257** (1890), 206.
 27. BEHREND et LEUCHS. — *Loc. cit.*
 28. BRADY et DUNN. — *J. Chem. Soc. London*, **105** (1914), 2409.
 29. WALLACH et RENTSCHLER. — *Liebig's Ann.*, **360**, 62.
 30. ERRERA. — *Gazz. Chim. ital.*, **21** (1891), I, 96.
KLAGES. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **35** (1902), 2252.
 31. BECKMANN. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **23** (1890), 1687.
 32. BECKMANN. — *Liebig's Ann.*, **367** (1909), 281.
 33. PADOA. — *Atti Accad. Lincei* (5), **18** (1909), I, 698.
 34. RAMART-LUCAS (M^{me}). — *C. R. Ac. Sc.*, **198** (1934), 98.
 - 34'. GRAMMATICAKIS (P.). — *C. R. Ac. Sc.*, **205** (1937), 60.
 35. GRAMMATICAKIS (P.). — *C. R. Ac. Sc.*, **202** (1936), 1289.
 36. GILMAN et HECKERT. — *J. Am. Chem. Soc.*, **42** (1920), 1010.
 37. GRAMMATICAKIS (P.). — *C. R. Ac. Sc.*, **204** (1937), 503.
 38. RADZISZEWSKI. — *C. R. Ac. Sc.*, **78** (1874), 1154.
 39. GRIGNARD. — *C. Z.*, 1901, II, 623.
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Moments polaires dans la série
aromatique.

Vu et approuvé :

Paris, le 25 avril 1938.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

J. ROUSSY.

